

Guilherme Davi Mumbach

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE
RESÍDUOS POLIMÉRICOS PROVENIENTES DA
RECICLAGEM PÓS-CONSUMO DE CELULOSE E PAPEL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Mumbach, Guilherme Davi

Avaliação do Processo de Recuperação de Resíduos Poliméricos Provenientes da Reciclagem Pós-Consumo de Celulose e Papel / Guilherme Davi Mumbach ; orientador, Ariovaldo Bolzan. Florianópolis, SC, 2017.

92 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Reciclagem pós-consumo. 3. Resíduos sólidos plásticos. 4. Poliolefinas. 5. Solvente natural. I. Bolzan, Ariovaldo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Guilherme Davi Mumbach

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE
RESÍDUOS POLIMÉRICOS PROVENIENTES DA
RECICLAGEM PÓS-CONSUMO DE CELULOSE E PAPEL**

Dissertação julgada e aprovada em sua forma final, para obtenção do Título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 11 de setembro de 2017.

Prof. Ariovaldo Bolzan, Dr.
Orientador

Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Bertoldo Silva Costa, Dr.
MPB Saneamento SC LTDA.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais: Guido e Cerlene, e irmãos: Kleiton e Cassiana.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom de vida e por ter iluminado o meu caminho durante todos esses anos, por ter me dado saúde, força, persistência, sabedoria e humildade.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade. Aos funcionários do CPGENQ, principalmente ao funcionário Edevilson da Silva, pelo seu profissionalismo.

A CAPES, pelo apoio financeiro de parte desta pesquisa.

Ao meu orientador Professor Ariovaldo Bolzan, que sempre esteve pronto para me ajudar com toda a sua sabedoria, paciência e interesse em repassar seus conhecimentos e pela confiança e credibilidade empregada.

Aos meus pais Guido e Cerlene, irmãos Kleiton e Cassiana, que me incentivaram nos momentos difíceis.

Aos grandes amigos(as) Aline, Valdemar, Rafael, Luiz e Ricardo por estarem sempre prontos e dispostos a trocar ideias com seus conhecimentos e valiosas sugestões.

A todos(as) os(as) amigos(as) do grupo LCP que estiveram presente durante esta etapa de minha vida, e que deles obtive apoio, paciência e muita amizade.

E a todos, que embora não citados, de uma forma ou outra contribuíram com este trabalho.

“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, eles são a abertura para achar as que estão certas”.

(Carl Sagan)

RESUMO

Os materiais plásticos são, atualmente, indispensáveis no estilo de vida moderna. A grande utilização torna a sua reciclagem imprescindível para um desenvolvimento sustentável. Diversos trabalhos existentes na literatura abordam a reciclagem de plásticos pós-consumo por vias térmica, química ou termoquímica, o que envolve compostos tóxicos e custos elevados, enquanto rotas que utilizam solventes naturais combinados com métodos mecânicos são pouco abordadas, ou ainda inviáveis. Estas rotas são de grande pertinência ambiental, pois aumentam o ciclo de vida de produtos e mitigam impactos ao meio ambiente. Recentemente, as grandes indústrias de papel e celulose viabilizaram nos seus processos industriais a utilização de papel reciclado. O produto baseado em embalagens pós-consumo processados nessas indústrias, têm uma contaminação significativa de materiais plásticos dos mais variados tipos. A separação do papel do plástico é relativamente simples e ocorre em todas as indústrias. No entanto, a quantidade de resíduo plástico gerado é significativa e de difícil reaproveitamento, o que gera alta demanda para os aterros industriais ou descartes inapropriados. Neste trabalho foi realizado o estudo da recuperação e caracterização de materiais plásticos provenientes do processo de reciclagem de aparas de papel. Utilizou-se um solvente natural e de origem renovável para remover as resinas de colas presentes no resíduo que inviabilizava a separação dos materiais plásticos por densidade. Obteve-se até 19 % de remoção em relação a massa seca de plástico, referentes a resina adesiva e outros materiais que solubilizaram. O método de separação por densidade em meio aquoso foi utilizado na separação das poliolefinas de interesse dos demais materiais presentes nas aparas plásticas, e resultou em rendimentos mássicos de 6, 14 e 42 %, para o polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polipropileno (PP), respectivamente. Os materiais com densidades acima de $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ somaram 2 %, as demais percentagens mássicas representam a umidade (19 %), materiais removidos em água e detergente (3 %) e resinas solubilizadas durante os ensaios (14 %). As propriedades físicas, morfológicas, térmicas e mecânicas dos materiais separados foram caracterizadas por meio das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TG), Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e Dinâmico-Mecânica (DMA). As características do PP separado apresentaram grande similaridade com as do PP padrão, o

que sugere baixa contaminação por outros materiais. Os resultados obtidos foram promissores e indicam a viabilidade do processo.

Palavras-chave: Reciclagem pós-consumo. Resíduos sólidos plásticos. Poliolefinas. Solvente natural.

ABSTRACT

Plastic materials are indispensable in the modern lifestyle. Its vast use makes recycling an essential measure for a sustainable development. Several works in the literature report the recycling of post-consume plastics by thermal, chemical or thermochemical mechanisms, which involves toxic compounds and high costs, whereas routes using natural solvents combined with mechanical methods are poorly reported, or even non-viable. These routes own a great environmental relevance, as they increase the products life cycle and mitigate impacts to the environment. Recently, the major cellulose and paper industries have enabled the use of recycled paper in their industrial processes. The product based on post-consume packages processed in those industries has a significant contamination of plastics from the most varied types. The separation of paper from plastic is relatively simple and occurs in all industries. However, the amount of plastic waste generated from this process is significant and difficult to reuse, which generates a high demand for industrial landfills or inappropriate discards. In this work, a study of the recovery and characterization of plastic materials from the paper shavings recycling process was carried out. The residual resins present in the residue prevented the separation of the plastics materials by density, so a natural solvent and of renewable origin was used to remove those resins. Up to 19 % removal was achieved in relation to the dry plastic mass, which is relative to the adhesive resin and other solubilized materials. The density separation in aqueous medium method was used to separate the polyolefins of interest from the other materials present in the plastic shavings, resulting in mass yields of 6, 14 and 42 % for high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE) and polypropylene (PP), respectively. Materials with densities above $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ added up to 2 %, the other mass percentages represent moisture (19 %), materials removed in water and detergent (3 %) and solubilized resins during the tests (14 %). The physical, morphological, thermal and mechanical properties of the separated materials were characterized by techniques of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetry (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic-Mechanical (DMA). The characteristics of the separated PP presented high similarity with those of the virgin PP, which suggests low contamination by other

materials. The obtained results were promising and indicate the viability of the process.

Keywords: Post-consumer recycle. Plastic solid waste. Polyolefins. Natural solvent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Diagrama conceitual do trabalho.....	27
Figura 2.1 - Principais resíduos descartados no Brasil.....	31
Figura 2.2 - Composição do resíduo da coleta seletiva.....	32
Figura 2.3 - Aparas de papel enfardadas.....	33
Figura 2.4 - Transportador mecânico de aparas de papel.....	34
Figura 2.5 - (a) Tanque de desagregação entre as aparas plásticas e a fibra de papel e (b) triturador de aparas plásticas.....	34
Figura 2.6 - Conjunto de centrífugas.....	35
Figura 2.7 - (a) Secador, prensa enfardadeira e os (b) fardos de aparas plásticas.....	35
Figura 2.8 - Representação esquemática da inter-relação entre a estrutura molecular espacial de diferentes tipos de poliolefinas e seu intervalo típico de densidade.....	38
Figura 2.9 - Método de separação de plásticos pela diferença de densidade.....	42
Figura 2.10 - Regimes de concentração de uma solução polimérica.....	43
Figura 2.11 - Diagrama de flotação em coluna (A) e em célula (B).	44
Figura 2.12 - Ilustração da agregação bolha-partícula para flotação de plástico.....	44
Figura 2.13 - Ilustração do processo de adesão e coesão num processo de colagem.....	47
Figura 2.14 - Estrutura molecular do acetato de etila - 3D.....	48
Figura 2.15 - Curvas não isotérmicas de TG para celulose (CE), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e poli(cloreto de vinila) (PVC), obtidos sob atmosfera de nitrogênio (N ₂) a uma taxa de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹	50
Figura 3.1 - Representação do (a) aparato experimental utilizado para dissolução de polímeros e (b) recipiente utilizado para realizar a separação por densidade.....	54
Figura 3.2 - Procedimentos realizados.....	58
Figura 4.1 - Resíduo (a) coletado e (b) após fragmentado em moinho de navalhas.....	59
Figura 4.2 - Remoção mássica de resinas solubilizadas em solvente em relação*: (a) ao tempo, (b) a rotação de agitação, (c) a quantidade de resíduo presente no meio aquoso, (d) a quantidade de água presente no	

meio aquoso, (e) ao reúso de solvente e (f) ao reúso de solvente com 20 % de água no meio aquoso.....	62
Figura 4.3 - Material solubilizado através da agitação em solvente* para os dias 1, 4 e 7.....	64
Figura 4.4 - Frações mássicas do resíduo para os dias 1, 4 e 7.....	66
Figura 4.5 - Espectro FTIR dos materiais com densidade maior que 1 g·cm ⁻³	67
Figura 4.6 - Espectro FTIR dos materiais com densidade entre 1 e 0,939 g·cm ⁻³	68
Figura 4.7 - Espectro FTIR dos materiais com densidade entre 0,939 e 0,910 g·cm ⁻³	69
Figura 4.8 - Espectro FTIR dos materiais com densidade entre 0,910 e 0,789 g·cm ⁻³	70
Figura 4.9 - Espectro FTIR dos materiais com densidade menor que 0,789 g·cm ⁻³	71
Figura 4.10 - Análises térmicas: TG (a) e DTG (b) para PEAD reciclado e padrão.....	72
Figura 4.11 - Análises térmicas: TG (a) e DTG (b) para PEBD reciclado e padrão.....	73
Figura 4.12 - Análises térmicas: TG (a) e DTG (b) para PP reciclado e padrão.....	74
Figura 4.13 - Análises térmicas: TG (a) e DTG (b) para materiais com densidade maior que 1 g·cm ⁻³ , menor que 0,789 g·cm ⁻³ , resina adesiva e resíduo.....	74
Figura 4.14 - Curvas DSC para os materiais separados com densidade (a) acima de 1 g·cm ⁻³ , (b) entre 1 e 0,939 g·cm ⁻³ , (c) entre 0,939 e 0,910 g·cm ⁻³ , (d) entre 0,910 e 0,789 g·cm ⁻³ , (e) menor que 0,789 g·cm ⁻³ , (f) resíduo e material solubilizado.	76
Figura 4.15 - Comportamento do módulo elástico, módulo de dissipação viscosa e amortecimento mecânico para o material separado dos dias 1 a 7 e para o polímero padrão.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Geração de resíduos plásticos.	30
Tabela 2.2 - Materiais que podem estar presentes na composição do resíduo de aparas plásticas.	36
Tabela 2.3 - Propriedades físicas de poliolefinas.	37
Tabela 2.4 - Características do acetato de etila.	49
Tabela 3.1 - Características do sistema de agitação.	54
Tabela 3.2 - Condições avaliadas na agitação do resíduo em solvente.	57
Tabela 3.3 - Intervalos de densidades investigadas.	58
Tabela 4.1 - Massa das amostras de resíduo coletadas.	59
Tabela 4.2 - Massa das amostras utilizadas no estudo de remoção de sujeiras através do solvente.	60
Tabela 4.3 - Amostra preparada para os testes de agitação em solvente.	60
Tabela 4.4 - Massa das amostras utilizadas para investigação da separação por densidade em solução aquosa e variabilidade do resíduo.	61
Tabela 4.5 - Teste estatístico dos resultados expostos na Figura 4.3 para comparação das variâncias associadas a população e aos testes - (a) dias 1 e 4; (b) dias 4 e 7; e (c) dias 1 e 7 - no intuito de identificar diferenças significativas (H_1) entre as médias ao nível de confiança de 95 %.	65
Tabela 4.6 - Resultados das densidades do meio aquoso aferidas pelo método da picnometria.	66
Tabela 4.7 - Características termogravimétricas das amostras avaliadas.	72
Tabela 4.8 - Temperaturas de fusão e entalpia de fusão.	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ABS	Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Refletância total atenuada, do inglês <i>Attenuated total reflectance</i>
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
CIS	Comunidade dos estados independentes, do inglês <i>Commonwealth of Independent States</i>
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DSC	Calorimetria de Varredura Diferencial
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DTG	Derivada Termogravimétrica
EVA	Poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)]
FTIR	Espectrofotometria por Transformada de Fourier
HSI	Imagem Hiperespectral, do inglês <i>Hyperspectral Imaging</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MDS	Separação por densidade magnética, do inglês <i>Magnetic Density Separation</i>
NAFTA	Tratado Norte-Americano de Livre Comércio, do inglês <i>North American Free Trade Agreement</i>
NBR	Normas Brasileiras
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEMD	Polietileno de média densidade
PET	Poli(tereftalato de etila)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno
POM	Poli(oximetileno)

PSA	Auto-adesivo, do inglês <i>Pressure Sensitive Adhesives</i>
PS	Poliestireno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PU	Poliuretano
RED	Coefficiente relativo de força inter atômica, do inglês <i>relative energy difference</i>
RSU	Resíduos sólidos urbanos
SAN	Poli(acrilonitrila-estireno)
SBR	Poli(butadieno-estireno)
TG	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH_m	Varição da entalpia de fusão
B	Força magnética
C _p	Calor específico
E	Empuxo
E'	Módulo elástico
E''	Módulo de dissipação viscosa
F	Força
Gt	Gigatonelada
M	Magnetização
Mt	Megatonelada
p	Tamanho do polo
T	Temperatura
tan(δ)	Amortecimento mecânico
T _c	Temperatura de cristalização
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _m	Temperatura de fusão cristalina
V	Volume
ρ	Densidade específica
Z	Componente vertical
α_a	Movimento molecular de um segmento de cadeia, em fase amorfa, como um todo
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
1.1	OBJETIVO GERAL.....	26
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
1.3	DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO.....	26
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	29
2.1	RESÍDUOS SÓLIDOS	29
2.1.1	Cenário dos resíduos de papel e celulose.....	29
2.1.2	Cenário dos resíduos plásticos	30
2.2	GERAÇÃO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS DURANTE O PROCESSO DE RECICLAGEM DO PAPEL.....	32
2.2.1	Resíduos plásticos da reciclagem de papel.....	36
2.2.2	Destino dos resíduos plásticos oriundos do processo de reciclagem de papel.....	38
2.3	RECICLAGEM DE POLÍMEROS.....	39
2.4	MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE POLÍMEROS.....	40
2.4.1	Separação por diferença de densidades em solução aquosa	40
2.4.2	Solubilização seletiva	42
2.4.3	Separação por flotação	43
2.4.4	Separação por densidade magnética	45
2.5	REMOÇÃO DA RESINA ADESIVA COM SOLVENTE.....	47
2.5.1	Resina adesiva	47
2.5.2	Solvente	47
2.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	49
2.6.1	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho	49
2.6.2	Termogravimetria.....	49
2.6.3	Calorimetria de varredura diferencial.....	50
2.6.4	Análise dinâmico-mecânica	51
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1	MATERIAL.....	53
3.1.1	Resíduo polimérico.....	53
3.1.2	Solvente	53
3.1.3	Poliolefinas.....	53
3.1.4	Aparato experimental	53
3.2	MÉTODOS ANALÍTICOS	55

3.2.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)	55
3.2.2	Análises térmicas: análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria derivada (DTG).....	55
3.2.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	55
3.2.4	Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	56
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	56
3.3.1	Coleta das amostras	56
3.3.2	Solubilização da resina adesiva.....	56
3.3.3	Separação por densidade.....	57
3.3.4	Caracterização do material.....	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
4.1	COLETA DAS AMOSTRAS	59
4.2	SOLUBILIZAÇÃO E REMOÇÃO DE SUJEIRAS COM SOLVENTE	61
4.3	SEPARAÇÃO POR DIFERENÇA DE DENSIDADES	64
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SEPARADOS	67
4.4.1	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de fourier.....	67
4.4.2	Termogravimetria.....	71
4.4.3	Calorimetria de varredura diferencial.....	75
4.4.4	Análise dinâmico-mecânica.....	79
5	CONCLUSÕES.....	81
	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	83
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

1 INTRODUÇÃO

A intensificação de atividades manufaturadas aliadas à disposição inadequada de resíduos sólidos no Brasil e no mundo geram graves problemas. Dentre os principais citam-se a poluição do meio ambiente e o esgotamento de matéria-prima. Para atender a uma crescente demanda por produtos de qualidade e considerando as técnicas fabris atuais, os produtos recebem incrementos que melhoram características, mas que podem tornar o processo de reciclagem complexo.

Os resíduos sólidos plásticos são um bom exemplo disto. Devido a diversidade de polímeros, compósitos e resinas existentes no mercado a separação destes e posterior reciclagem podem se tornar complicadas, onerando o processo. Os polímeros sintéticos são empregados em diversos setores industriais e apresentam propriedades e contaminantes variados, assim, evidencia-se a necessidade de revisões nos processos produtivos e intensificação de pesquisas com foco em reciclagem.

Nas empresas de papel e celulose são gerados diversos resíduos com características/composições diferentes, sendo um deles oriundo da reciclagem das aparas de papel pós-consumo, chamadas de aparas plásticas. A problemática do descarte desse resíduo plástico se consolida em virtude da baixa degradabilidade em meio natural.

Um das tecnologias que podem ser aplicadas em processos de separação de resíduos sólidos plásticos são os cortes por densidade (SANTOS, 2009; SPINACE; DE PAOLI, 2005), flotação por ar dissolvido (SHEN; FORSSBERG; PUGH, 2001; WANG; WANG; LIU, 2015; WANG et al., 2015, 2012), separação por densidade magnética (BAKKER; REM; FRAUNHOLCZ, 2009; HU, 2014; LUCIANI et al., 2015; SERRANTI et al., 2015) e solubilização seletiva (ACHILIAS et al., 2007; KAMPOURIS; PAPASPYRIDES; LEKAKOU, 1987; PAPANU et al., 1989; PAPASPYRIDES; POULAKIS; VARELIDES, 1994; PAPPAS et al., 2001; POULAKIS; PAPASPYRIDES, 1995, 1997). Dentre essas, os cortes por densidade em meio aquoso se destacam por ser um método simples e eficiente para alguns polímeros, tais como poliolefinas. A eficácia deste método depende do ajuste de densidade da solução aquosa ao corte desejado, empuxo, e da ausência de materiais aglomerantes, como resinas adesivas. Assim, solventes orgânicos naturais podem ser um bom complemento desse processo, pois além de serem capazes de solubilizar resinas adesivas, também podem remover tintas e demais sujeiras.

Material pós-consumo oriundo do processo de reciclagem de aparas de papel foi utilizado nesse estudo. Nessa mistura predominam

plásticos, polipropileno (PP) e polietileno (PE), contudo esses se encontram aglomerados devido a presença das resinas adesivas. Assim, faz-se necessário aplicar medidas de remoção dessa resina adesiva através de solventes para posterior separação por diferença de densidades. As operações aplicadas funcionam em ciclo fechado de insumos. O solvente orgânico e natural usado pode ser recuperado por destilação.

Desta forma, este trabalho objetiva incrementar ações de reciclagem de material pós-consumo proveniente do processo de reciclagem de aparas de papel.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um processo de recuperação de resíduos poliméricos provenientes do processo de reciclagem de aparas de papel.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a eficiência do solvente utilizado na remoção de resina adesiva das poliolefinas.

Definir condições adequadas de operação para remoção das resinas e sujeiras das aparas de plástico.

Separar o material por meio do método de diferença de densidades em solução aquosa.

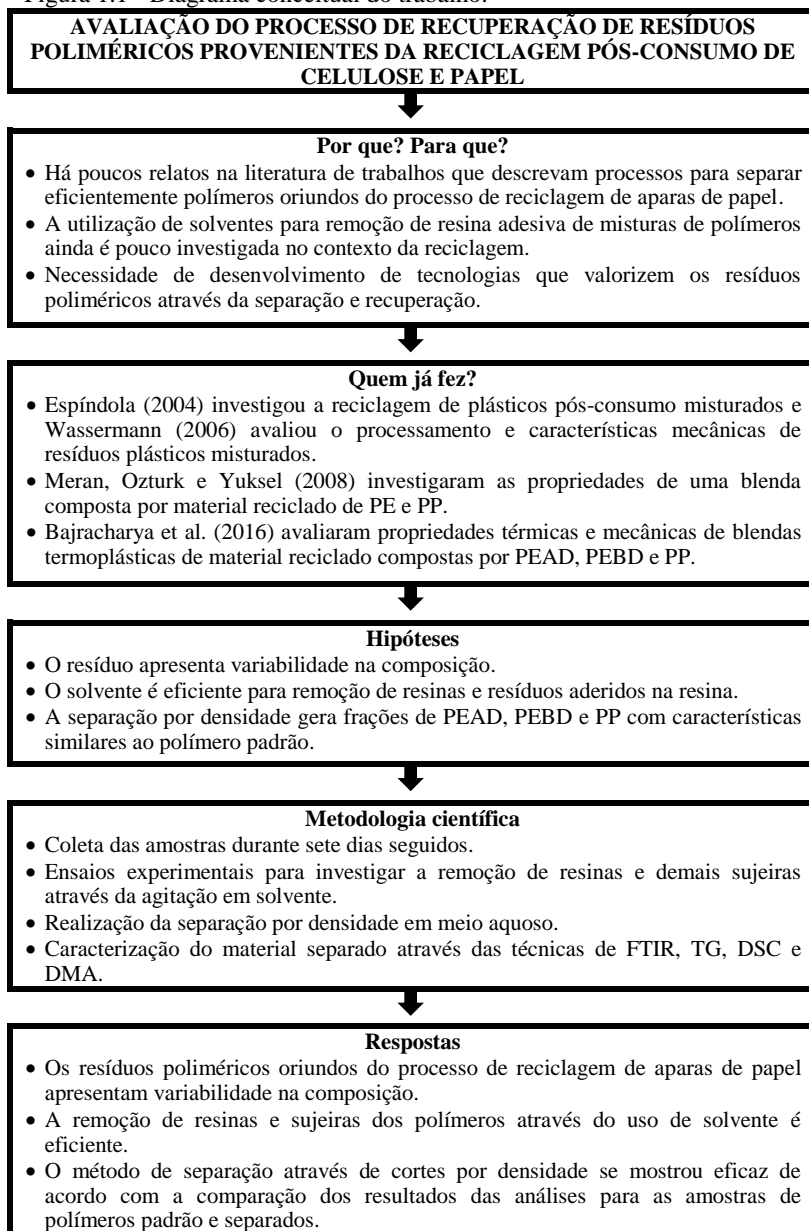
Verificar se existe variabilidade da composição do resíduo.

Caracterizar e avaliar o material separado por meio das técnicas de FTIR, TG, DSC e DMA.

1.3 DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO

O trabalho está estruturado da seguinte forma: no capítulo II são apresentados os fundamentos teóricos sobre o assunto abordado; no capítulo III, discute-se a metodologia experimental empregada; no capítulo IV são apresentados os resultados e discussão; e, posteriormente, no capítulo V, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros. A seguir, na Figura 1.1 é apresentado o diagrama conceitual do trabalho.

Figura 1.1 - Diagrama conceitual do trabalho.



2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

A geração de resíduos sólidos aumentou bastante nas últimas décadas, chegando a $2,12 \text{ Gt}\cdot\text{ano}^{-1}$ de resíduos gerados no mundo, enquanto no Brasil são gerados $79,9 \text{ Mt}\cdot\text{ano}^{-1}$ (ABRELPE, 2016). Aproximadamente 90,8 % do resíduo gerado no Brasil recebe algum tipo de coleta, mas apenas 15% da população é atendida pela coleta seletiva. Assim, a disposição de grande parte do resíduo é realizada de forma inadequada ou de forma a não prolongar o ciclo de vida dos produtos. Os impactos ambientais decorrentes da má gestão de resíduos sólidos estão aumentando rapidamente (ABRELPE, 2016).

Na busca de mitigar os efeitos dessa má gestão no Brasil, foram criados instrumentos nacionais presentes na política ambiental, para gestão adequada de resíduos sólidos, que são: a legislação ambiental, os instrumentos de fiscalização e sanções administrativo-econômicas. De acordo com a lei 12.305 (BRASIL, 2010), que institui a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), tem como um dos objetivos a não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. Neste sentido fica constatado a necessidade de buscar melhorias e alternativas para um sistema que prima pelo desenvolvimento sustentável, conciliando desenvolvimento econômico e preservação ambiental.

Considerando a reciclagem de materiais plásticos - resíduo inerte classe II B (ABNT, 2004), num conceito mais abrangente, se caracteriza da seguinte forma: i) reciclagem primária - ocorre dentro da indústria, em geral é de material pré-consumo; ii) reciclagem secundária - é a reciclagem do material pós-consumo mantendo as propriedades físico-químicas; iii) reciclagem terciária - é a reciclagem do material por via termoquímica transformando-o em outros materiais. Ainda existe a recuperação da energia do material por via térmica, a qual segundo a NBR 15.792:2010 não é uma forma de reciclagem, pois encerra o ciclo de vida da matéria prima.

2.1.1 Cenário dos resíduos de papel e celulose.

De acordo com a ABRELPE (2016), em 2015 foram produzidas 10,3 Mt de papel/papelão, sendo que a taxa de recuperação desse material foi de 63,4 %, valor superior em 4 % com relação ao ano

anterior (ABRELPE, 2016; CEMPRE, 2016). Em âmbito nacional, 34 % do resíduo coletado na coleta seletiva são de materiais celulósicos (CEMPRE, 2016). O resíduo de papel que é encaminhado para reciclagem pode possuir até 3 % de impurezas, e boa parte são contaminantes plásticos separados das fibras celulósicas durante o processo de reciclagem.

2.1.2 Cenário dos resíduos plásticos

Os materiais plásticos se tornaram cruciais no estilo de vida atual (GU; OZBAKKALOGLU, 2016), com estimativas de geração de 311 Mt para o ano de 2014 (MI, 2015 apud AL-SALEM et al., 2017). Aliado a isso, o consumo de plástico aumenta em torno de 4 % a.a. (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2010). A problemática do descarte desse resíduo se consolida em virtude da baixa degradabilidade em meio natural, levando séculos para acontecer. Assim, tornam-se fundamental a execução de ações voltadas para intensificação de tecnologias de reciclagem. Na Europa cerca 69,2 % do resíduo de plástico é reciclado (PLASTICS EUROPE, 2017).

Numa perspectiva global de produção de plásticos, têm-se a China com 24,8 %, seguido pela Europa com 20 %, NAFTA com 19,4 %, Resto da Ásia com 16,4 %, Oriente Médio e África com 7,3 %, América Latina com 4,8 %, Japão com 4,4 % e CIS com 2,9 % (PLASTICS EUROPE, 2015).

As áreas que mais demandam plásticos são a de produção de embalagens (39,5 %) seguido pela construção civil (20,1 %), automotivo (8,6%), elétrica e eletrônico (5,7 %), agricultura (3,4 %) e demais áreas (22,7 %) (PLASTICS EUROPE, 2015). A relação dos tipos de resíduos plásticos gerados a nível global é listada na Tabela 2.1 (SALEEM; ADIL RIAZ; GORDON, 2018).

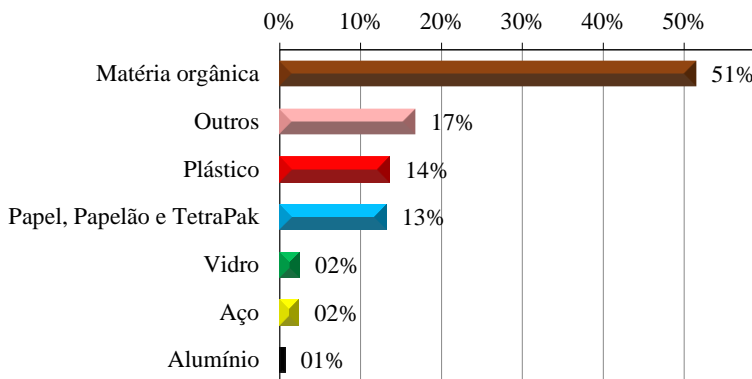
Tabela 2.1 - Geração de resíduos plásticos.

Polímero	% de resíduo plástico
PEBD/PEBD linear	20,6
PP	20,0
PEAD	17,4
PET	11,7
PS	10,9
PVC	10,9
PU	2,7
Outros	9,8

Fonte: adaptado de Saleem, Adil Riaz, Gordon (2018).

De acordo com a ABRELPE (2016), no Brasil são consumidos 6,99 Mt·ano⁻¹ de materiais plásticos, e representam um descarte de 14 % em relação ao total (Figura 2.1). Do total de plástico que é descartado, cerca de 21,7 % é recuperado (ABRELPE, 2016; CEMPRE, 2016).

Figura 2.1 - Principais resíduos descartados no Brasil.



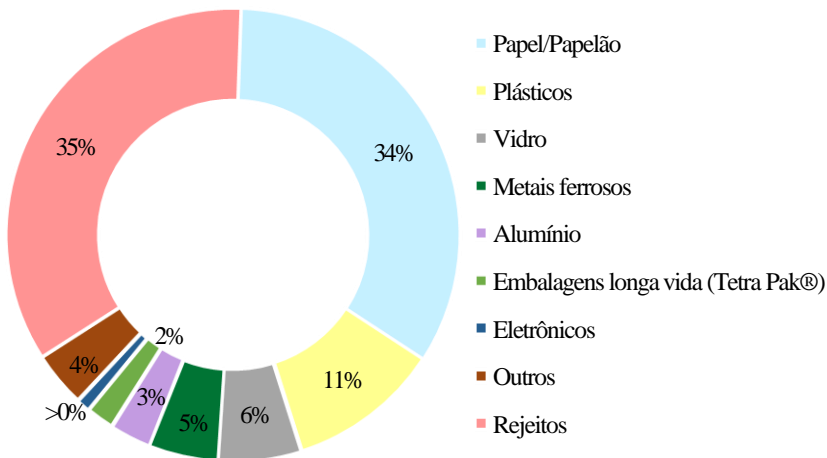
Fonte: adaptado de Milanez e Massukado (2012).

A reciclagem de materiais plásticos esta intrinsecamente ligada a ações de coleta seletiva, logística reversa e cooperativas de catadores. Esses setores realizam uma primeira triagem e encaminham os materiais para as empresas de reciclagem, que transformam ou repassam para empresas de transformação em produtos e, então, este é disponibilizado ao mercado consumidor (AMARAL et al., 2011).

Atualmente, pouco mais de 15 % da população brasileira é atendida pela coleta seletiva, a qual possui um custo 4 vezes superior em relação a coleta convencional. A população atendida por serviços de coleta seletiva de resíduos se concentra basicamente no Sudeste e Sul do país, sendo que as regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste correspondem a menos de 20 % (CEMPRE, 2016).

Nos sistemas municipais de coleta seletiva as aparas de papel/papelão representam uma percentagem mássica considerável. Na Figura 2.2 é exposto as percentagens dos materiais recolhidos pela coleta seletiva.

Figura 2.2 - Composição do resíduo da coleta seletiva.



Fonte: CEMPRE (2016).

2.2 GERAÇÃO DE RESÍDUOS PLÁSTICOS DURANTE O PROCESSO DE RECICLAGEM DO PAPEL

A técnica de reciclagem do papel vem despontando como uma alternativa viável para recuperar fibras de celulose, evitando assim a destinação desse material para aterros, despesas com insumos e aumento de árvores derrubadas.

No processo de recuperação da fibra das aparas de papel encaminhadas para a reciclagem, gera-se subprodutos que são separados na etapa posterior a trituração das aparas de papel. Estes subprodutos constituem uma pequena fração mássica das aparas, mas considerando os altos volumes de aparas recicladas, esta fração gera quantidades significativas. Assim, uma linha secundária ganha destaque, pois além de visar uma melhor recuperação de fibras, promove a limpeza dos rejeitos que são constituídos majoritariamente de plástico.

Num cenário recente, a empresa Celulose Irani S.A. recuperava aproximadamente 400 toneladas de aparas de papel por dia. Dessa quantia mássica, as fibras de celulose eram recuperadas e, conseqüentemente, geravam 4 toneladas de resíduos plásticos que eram enfardados. Além desta quantia que era enfardada, outros 23 % de aparas plásticas eram perdidos em etapas do processo, referentes a

manutenção e limpeza dos equipamentos, bem como nas refeições dos operadores.

As empresas de reciclagem recebem fardos de aparas de papel (Figura 2.3), na sua maioria, contaminados por impurezas, tais como plásticos, borracha, resinas adesivas, tecidos, metais entre outros. No processo de reciclagem as aparas são trituradas para recuperação da fibra, e o restante das impurezas é separado.

Um processo desenvolvido pela empresa Celulose Irani S.A. para recuperação de fibra e plástico se configura da seguinte forma: i) as aparas de papel são trituradas, separando-se a (a) fibra, que segue para as etapas seguintes para produção de papel, do (b) resíduo formado por aparas plásticas e massa de papel que são encaminhado para tanques aquecidos; ii) nos tanques aquecidos é promovida a desagregação da massa de papel das aparas plásticas; iii) o material que sofreu desagregação na etapa ii é triturado e encaminhado para um conjunto de centrifugas em série, onde a massa de papel é separada das aparas plásticas por gravidade e retorna para o triturador (etapa i); iv) as aparas plásticas sofrem uma breve secagem por uma corrente de ar quente ascendente e então são enfardadas mecanicamente.

Figura 2.3 - Aparas de papel enfardadas.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Na Figura 2.4 é apresentado o transportador mecânico que encaminha os fardos de aparas de papel para o tanque desagregador/triturador.

Figura 2.4 - Transportador mecânico de aparas de papel.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

As fibras são processadas no triturador e encaminhadas para as etapas seguintes de reciclagem, e aparas plásticas são encaminhadas para um tanque de decantação, exposto na Figura 2.5a, onde entra em contato com água quente, facilitando a desagregação entre as impurezas e as fibras. Após, o material passa por um triturador, Figura 2.5b, para reduzir o tamanho das aparas plásticas no intuito de facilitar a separação nas etapas seguintes.

Figura 2.5 - (a) Tanque de desagregação entre as aparas plásticas e a fibra de papel e (b) triturador de aparas plásticas.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Na sequência, o material entra em uma série de três centrífugas (Figura 2.6) que irão finalizar o processo de separação entre a massa de papel e as aparas plásticas.

Figura 2.6 - Conjunto de centrífugas.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A massa de papel separada nas centrífugas retorna ao triturado/desagregador de aparas de papel e as aparas plásticas seguem para o secador e após são enfardadas (Figura 2.7). Os fardos prontos para destinação apresentam dimensões aproximadas de 1 x 1,2 x 1 m.

Figura 2.7 - (a) Secador, prensa enfardadeira e os (b) fardos de aparas plásticas.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Nesses fardos que são gerados predominam plásticos, as percentagens minoritárias são de massa de papel, água, metais, borracha e madeira.

2.2.1 Resíduos plásticos da reciclagem de papel

Essas aparas de plásticas contém dimensões variadas, com diversos polímeros, copolímeros e sujeiras que se encontram aglomerados por resinas adesivas. Na Tabela 2.2 são listados polímeros que podem estar presentes nos fardos de aparas plásticas.

Tabela 2.2 - Materiais que podem estar presentes na composição do resíduo de aparas plásticas.







Material	Abreviatura	Aplicação	Massa específica (g·cm ⁻³)
Poli(tereftalato de etileno)	PET	Embalagens de filme, garrafas PET, carpetes de jardins e plásticos de engenharia.	1,37
Poli(etileno) de alta densidade	PEAD	Filmes, contentores e bambonas.	0,941 - 0,965
Poli(cloreto de vinila)	PVC	Tubos, conexões, cabos elétricos, materiais da construção civil, brinquedos e filmes esticáveis.	1,30 - 1,35
Poli(etileno) de baixa densidade	PEBD	Utensílios domésticos, brinquedos, embalagens para produtos alimentícios e farmacêuticos.	0,91 - 0,93
Polipropileno	PP	Sacos transparentes, copos descartáveis, tapetes e esteiras.	0,90 - 0,91
Poliestireno	PS	Capas para CD, detectores de fumaça e copos descartáveis.	1,04 - 1,07
Poli(metacrilato de metila)	PMMA	Proteção de produtos durante o transporte e armazenamento térmico de alimentos	1,17 - 1,20
Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)	ABS	Instrumentos musicais.	1,01 - 1,07
Poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)]	EVA	Espuma muito usada em brinquedos, palmilha de calçados e artesanatos.	0,02 - 0,035
Poliamida	PA	Utilizado em automóveis, roupas, cordas, barracas e calçados.	1,02 - 1,57
Policarbonato	PC	Construção civil, automóveis e eletrodoméstico.	1,2 - 1,63
Policaprolactama	Nylon6	Vestuário, itens de higiene e saúde.	1,12 - 1,14
Celofane	-	Fitas adesivas e embalagens de alimentos.	1,50 - 1,52

Fonte: Mark (1999); Meran, Ozturk e Yuksel (2008); Canevarolo (2006).

Nas aparas plásticas oriundas da reciclagem de papel, assim como no resíduo plástico doméstico, predominam poliolefinas - PP, PEAD e PEBD (ABOULKAS; EL HARFI; EL BOUADILI, 2010). Um método eficiente de separação destes polímeros é o que utiliza a diferença de densidades em solução aquosa. Entretanto, nesse resíduo existem resinas adesivas que impedem uma separação eficiente por este método, como também restos de madeira que não apresentam uma densidade definida, podendo estar presentes em diversos cortes de densidade. Além disso, a composição do resíduo pode sofrer variação devido a sazonalidade da época do ano.

As poliolefinas são obtidas a partir da síntese de moléculas insaturadas (etileno e propileno) oriundas principalmente de processos de destilação do petróleo e representam 48,5 % dos plásticos consumidos na Europa (PLASTICS EUROPE, 2015). No resíduo plástico proveniente do processo de reciclagem de papel, esse percentual pode ser ainda maior. Algumas características desses polímeros são listadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Propriedades físicas de poliolefinas.

Propriedade	PEAD	PEBD	PP
Fórmula molecular	$(C_3H_6)_n$	$(C_3H_6)_n$	$(C_3H_6)_n$
Estrutura molecular			
Símbolo de reciclagem			
Temperatura de fusão (°C)	135	110	160
Temperatura de decomposição (°C)	469	459	417
Resistência à tração final, R_m (MPa)	81	60	70
Módulo de elasticidade (MPa)	4700	4500	4100
0,2% de limite de resistência, $R_{p0,2}$ (MPa)	60 - 80	40 - 60	50 - 70
Resistência a tração (MPa)	20 - 38	4 - 16	
Dureza (HRB)	315	275	295
Resistência ao impacto Charpy ($kJ \cdot m^{-2}$)	1,6 - 1,9	1,4 - 1,6	1,4 - 1,8
Temperatura máxima de utilização	180	150	170
Elongação na ruptura (%)	200 - 500	100 - 200	600

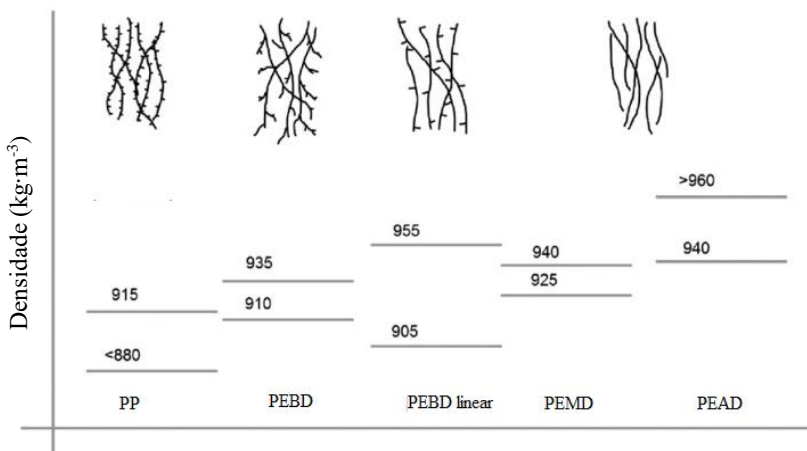
Fonte: ABNT (2008); Canevarolo (2006); Mark (1999); Canevarolo (2007); Coutinho; Mello; Santa Maria (2003); Maio et al. (2010); Berins (2002).

O PE é utilizado principalmente devido à resistência a produtos químicos, permeabilidade a gases, barreira a humidade e propriedades

mecânicas, como flexibilidade (rígido a semirrígido) (SANTOS, 2009). Dentre as diversas aplicações citam-se a utilização como embalagens para alimentos, bebidas lácteas e não carbonatadas, brinquedos, tubos e caixas (CANEVAROLO, 2006; MARK, 1999).

O PEBD difere do PEAD, em nível estrutural (Figura 2.8), devido a cadeia molecular ramificada aleatória e cadeia molecular linear, respectivamente, acarretando variações em propriedades físico-químicas (CANEVAROLO, 2006).

Figura 2.8 - Representação esquemática da inter-relação entre a estrutura molecular espacial de diferentes tipos de poliolefinas e seu intervalo típico de densidade.



Fonte: adaptado de Hu et al. (2013).

O PP, pertencente a classe das poliolefinas, é um polímero formado por uma cadeia principal de carbonos (polímero de vinilo). Sua principal aplicação é em filmes de sacos plásticos e embalagens para alimentos, recipientes para alimentos, medicamentos e baterias de automóveis. Apresenta boa resistência a soluções ácidas e salinas (CANEVAROLO, 2006; MARK, 1999).

2.2.2 Destino dos resíduos plásticos oriundos do processo de reciclagem de papel

Devido a inexistência de um processo viável para separação dos polímeros predominantes nas aparas plásticas, este material é descartado da cadeia produtiva, sendo encaminhado para aterro industrial. Ou,

parcelas aleatórias desse resíduo são encaminhadas para empresas de reciclagem, onde são moldados e confeccionado mourões, pellets, sola de calçados, telhas ou chapas de construção civil.

2.3 RECICLAGEM DE POLÍMEROS

A reciclagem de resíduos sólidos plásticos pode ser classificada em primária, secundária e terciária (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009, 2010; ASTM D 5033, 2000; SADAT-SHOJAI; BAKHSHANDEH, 2011; SPINACE; DE PAOLI, 2005). Quando a recuperação do material é inviável por meio de reuso ou reciclagem, pode-se aplicar tratamento térmico com recuperação energética, este método é conhecido como reciclagem quaternária. Todavia, alguns autores (SCHLISCHTING, 2003; SUBRAMANIAN, 2000) e órgão (ASTM D 5033, 2000) preferem considera-la apenas como recuperação energética.

A reciclagem primária é a conversão dos resíduos poliméricos industriais, pré-consumo, por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes àquelas dos produtos originais, obtidos com polímeros virgens (matéria-prima primária), isentos de contaminação por outros materiais, como os que não atendem as especificações, aparas e rebarbas que são reintroduzidas no processamento (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009, 2010; ASTM D 5033, 2000; SPINACE; DE PAOLI, 2005). Caso o material pós-consumo esteja isento de sujeiras e impurezas, sua reciclagem também é denominada como primária. A reciclagem desses materiais em geral requer a mistura com a resina virgem, a fim de manter as características desejadas no produto final. Atualmente, a maior parte do resíduo sólido plástico reciclado é de sucata do processo (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009). Loulcheva et al. (1997) investigaram a alteração de propriedades reológicas na reciclagem termomecânica de PEAD homogêneo, a qual se mostrou pouco variável após alguns ciclos.

A reciclagem secundária, ou mecânica, compreende a reciclagem de produtos pós-consumo. Este material em geral é proveniente de programas de coleta seletiva e do trabalho de catadores - individuais ou em regime de cooperativa. Para retornar ao processo produtivo esse material deve passar por etapas de triagem/separação, lavagem e preparação, para então ser possível obter uma matéria-prima secundária de qualidade equivalente a matéria-prima primária. A contaminação dos resíduos pode tornar o processo de reciclagem complicado e diminuir a

qualidade do material reciclado (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009).

A reciclagem terciária, ou química, consiste no processo de transformação de resíduos poliméricos em combustíveis e outros produtos químicos, através de processos termoquímicos. A pirólise, gaseificação, hidrogenação líquido-gás e crackeamento catalítico são exemplos desse processo (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009; SPINACE; DE PAOLI, 2005). A reciclagem química ocorre através de processos de despolimerização por solvólise (hidrólise, alcoólise, amilose), por métodos térmicos (pirólise à baixa e alta temperaturas, gaseificação, hidrogenação) ou por métodos térmicos/catalíticos (pirólise) (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009).

Ainda existe a recuperação energética de resíduos sólidos plásticos que ocorre por vias térmicas. Alguns autores a classificam como reciclagem quaternária (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009, 2010; SPINACE; DE PAOLI, 2005), entretanto de acordo com a NBR 15.792:2010 é dita recuperação energética, pois o material deixa de existir como produto, sendo extraída a energia contida nele, e seu volume é reduzido e, então, encaminhado para aterro (AMARAL et al., 2011). Quando o reúso e a reciclagem do resíduo polimérico não são prático ou econômico, é conveniente fazer uso de seu teor energético através da incineração (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009, 2010). Entretanto, nesse processo são gerados gases poluentes que requerem controle.

2.4 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE POLÍMEROS

2.4.1 Separação por diferença de densidades em solução aquosa

O método de separação de polímeros por diferença de densidade consiste em utilizar um líquido com densidade específica conhecida e realizar um corte nesta, onde o material menos denso flutua e o mais denso submerge.

De acordo com o princípio de Arquimedes, se um material está total ou parcialmente submerso em um meio aquoso uma força de empuxo (FE) exercida pelo meio aquoso age sobre o corpo. A força é dirigida para cima e tem um módulo igual ao peso (mgh) do fluido deslocado pelo corpo (HALLIDAY, 2016). A Equação 2.1 e a Equação 2.2 descrevem as forças que governam o comportamento do material no meio líquido.

$$E = \rho_L \cdot V_{LD} \cdot g \quad \text{Equação 2.1}$$

Em que:

E = empuxo (N)

ρ_L = densidade do líquido ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

V_{LD} = volume do líquido deslocado (m^3)

g = aceleração da gravidade ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$)

$$F_p = \rho_M \cdot V_M \cdot g \quad \text{Equação 2.2}$$

Em que:

F_p = força peso (N)

ρ_M = densidade do material ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

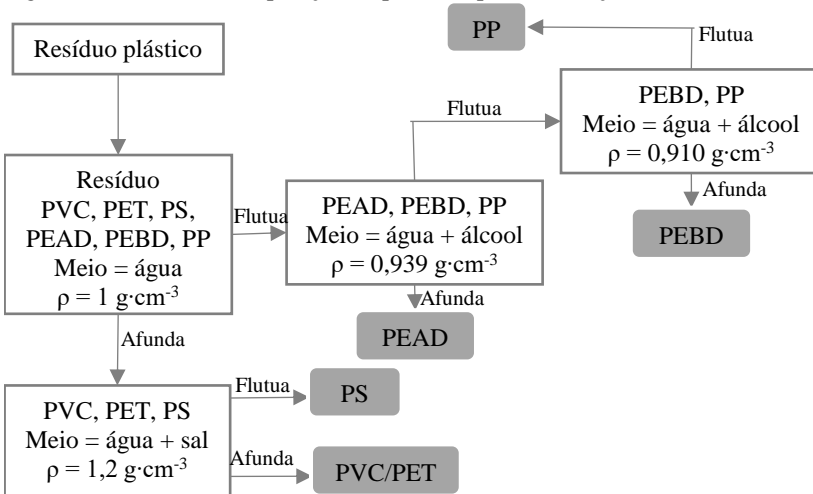
V_M = volume do material (m^3)

g = aceleração da gravidade ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$)

Se $F_p > E$ o material submergirá no meio líquido, mas se $F_p \leq E$ o material irá flutuar.

Na Figura 2.9 é apresentado um esquema para separação de polímeros em soluções salinas e alcólicas. É necessário considerar que alguns polímeros podem apresentar densidade diferente daqueles observados na literatura, devido ao tamanho, porosidade e incorporação de outros materiais, como tintas e resinas adesivas.

Figura 2.9 - Método de separação de plásticos pela diferença de densidade.



Fonte: adaptado de Amaral et al. (2011).

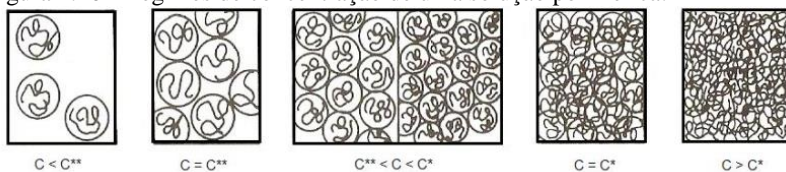
De acordo com Bakker, Rem e Fraunholz (2009) este método de separação pode ser eficaz com boa recuperação se a diferença nas densidades entre os materiais é suficientemente grande. Para obter uma fração de PP e PE de alta qualidade, é necessário retirar uma fração entre 0,910 e 0,930 g·cm⁻³. Para um processo de submersão-flutuação convencional, isto exige uma separação em duas etapas.

O grande impasse deste método dar-se-á por conta do ajuste de densidade do meio aquoso. Em escala industrial, manter a densidade estável de um meio aquoso volátil pode envolver variáveis que requerem um controle preciso.

2.4.2 Solubilização seletiva

O processo de solubilização/precipitação seletiva, conhecido pela sigla SDP (do inglês *selective dissolution/precipitation*), consiste no enfraquecimento de forças fracas ligantes que mantêm o polímero na forma sólida (Figura 2.10), tais como interações de Van der Waals. De acordo com Pappa et al. (2001) este método não provoca alterações críticas nas propriedades do material.

Figura 2.10 - Regimes de concentração de uma solução polimérica.



Fonte: adaptado de Fried (1995).

Os reagentes responsáveis pela solubilização de polímeros podem ser específicos, e esta especificidade está relacionada ao RED (coeficiente relativo de força inter atômica) o qual é medido empiricamente entre duas substâncias (HANSEN, 2007).

Um exemplo de solubilização de polímero em um solvente natural é o caso d-limoneno e do acetato de etila que dissolvem poliestireno. Outros solventes tais como tolueno e xileno são bastante eficientes na dissolução seletiva e variando a temperatura (ACHILIAS et al., 2009; PAPASPYRIDES; POULAKIS; VARELIDES, 1994; PAPPAS et al., 2001; POULAKIS; PAPASPYRIDES, 1995, 1997).

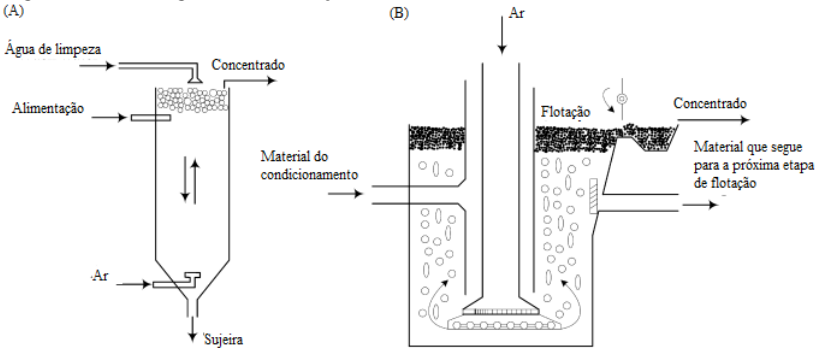
Pappa et al. (2001) realizaram um estudo sobre dissolução/precipitação seletiva de poliolefinas (PEAD, PEBD e PP) usando o xileno como solvente e *n*-propanol como anti-solvente. Na solubilização, os autores utilizaram temperaturas de 85 °C, 100 °C e 135 °C, respectivamente, para o PEBD, PEAD e PP. O polímero separado apresentou eficiência, pureza e propriedades muito similares as resinas padrões. Os resultados experimentais aliados a análise de custo da planta piloto foram satisfatórios.

Existem outros estudos que revelam a capacidade seletiva de solventes, tais como tolueno e éter de petróleo, solubilizarem e precipitarem PEAD, PEBD e PP. No trabalho realizado por Hadi, Najmuldeen e Ahmed (2012) foram empregados tolueno a 90 °C e triclorobenzeno a 135 °C para solubilizar o polietileno e o polipropileno respectivamente.

2.4.3 Separação por flotação

A separação por flotação ocorre ao injetar ar ascendente dentro de um aparato preenchido com líquido (Figura 2.11), em alguns casos para promover a agregação das bolhas ao polímero, e por diferença de densidade entre o meio líquido e o polímero ocorre a separação (WANG et al., 2015).

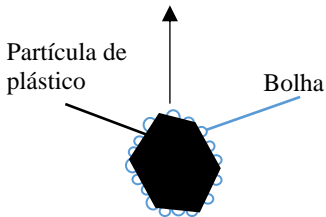
Figura 2.11 - Diagrama de flotação em coluna (A) e em célula (B).



Fonte: adaptado de Wang et al. (2015).

Geralmente alguns dos polímeros presentes na mistura sofrem alteração superficial para facilitar ou dificultar a adsorção de bolhas a superfície (Figura 2.12), tornando o processo de separação por flotação seletivo (SHEN; FORSSBERG; PUGH, 2001). Como modificadores de superfície pode-se citar ácido tânico, metil celulose e silicato de sódio (WANG et al., 2014).

Figura 2.12 - Ilustração da agregação bolha-partícula para flotação de plástico.



Fonte: adaptado de Shen, Forssberg, Pugh (2001).

No trabalho realizado por Shen, Forssberg e Pugh (2001) foi investigado a separação por flotação seletiva de partículas de PS, ABS, PET, PVC, POM, PMMA e PC, com distribuição de dimensões entre 1 e 5 mm, tratamento com ácido tânico e pH de 9,1. Ainda propuseram uma descrição matemática para a dinâmica de flotação plástico-bolha em meio aquoso, levando em consideração a interação química relacionada a fatores de superfície e fatores de gravidade.

Guney et al. (2013) avaliaram a separação por flotação de termoplásticos mistos, PET e PVC, e determinaram o efeito dos

reagentes plastificantes na separação de plástico. Para isso, foram investigados vários parâmetros, como pH, concentração do plastificante, tipo plastificante e condicionamento térmico. Como resultado, as partículas de PET e PVC, foram obtidas com 95,1 % e 98,1 % de pureza, respectivamente.

Wang, Wang e Liu (2015) investigaram a separação por flotação de PET de uma mistura de polímeros, utilizando para isso o ajuste de densidade, pré-tratamento alcalino e flotação de bolhas de ar. O pré-tratamento com hidróxido de sódio promoveu a alteração da superfície das partículas. A pureza do PET separado foi de até 98,46 % enquanto que a recuperação foi superior a 92,47 %.

Em grande maioria, os testes de flotação são realizados com material e composições conhecidas. Possibilitando quantificações bastante precisas quanto a pureza e eficiência de recuperação. Numa situação envolvendo condições reais, o resíduo pode apresentar variabilidade de materiais e impurezas, comprometendo o método.

2.4.4 Separação por densidade magnética

O método de separação por densidade magnética, conhecido pela sigla MDS (do inglês *Magnetic Density Separation*), consiste na separação de materiais baseada na diferença de densidades. Em que um campo magnético é aplicado em um fluido que possui partículas magnéticas – por exemplo, óxido de ferro – formando assim um gradiente de densidade na vertical que agrega a força gravitacional (soma ou subtrai o peso do fluido variando na componente z), possibilitando a separação de partículas de plástico com densidades variadas em um mesmo tratamento (LUCIANI et al., 2015). A Equação 2.3 descreve o gradiente de densidades que atuam sobre as partículas em um fluido que sofre ação de um campo magnético.

$$\rho_{eff} = \rho_l - \frac{\pi M B_0}{gp} e^{-\pi z/p} \quad \text{Equação 2.3}$$

Em que:

ρ_{eff} = densidade efetiva

ρ_l = densidade do material

B_0 = força magnética na superfície do imã

M = magnetização

p = tamanho do polo

g = aceleração da gravidade
 z = componente vertical

No estudo realizado por Bakker, Rem e Fraunholz (2009) foi utilizada a separação por densidade magnética inversa. O grau de pureza de PP na fração correspondente foi de 98,1 % com uma recuperação de 72,4 %. Esta recuperação foi obtida em duas corridas. A simulação mostra que em condições laminares esta recuperação pode ser estabelecida em uma única corrida. Com base nesse resultado e na distribuição de PP e PE nas frações de densidade, é possível com um segundo divisor para obter uma fração de PE com o mesmo grau e recuperação num único passo. Quando uma mistura de PP-PE a 70/30 é separada, 50 % da entrada será uma fração de PP com pureza de 98 %. A fração de PE com pureza de 98 % representará 22 % do material que entrou.

Luciani et al. (2015) realizaram um estudo de separação MDS com análise HSI (do inglês *hyperspectral imaging*) a fim de encontrar um processo para extrair PVC de resíduos de armação de janelas (borrachas branca, cinza e preta). MDS é uma tecnologia flexível de separação por densidade de alta precisão, que é aplicável a qualquer mistura de polímeros e contaminantes com densidades não sobrepostas. A técnica HSI foi utilizado para realizar um controle de qualidade dos produtos obtidos por MDS, mostrando que o PVC foi claramente diferenciado por cores diferentes de partículas de borracha indesejadas. Os resultados mostraram que a aplicação combinada de técnicas MDS e HSI permitiu separar e verificar a pureza de PVC a partir de resíduos de armação de janela. A pureza de PVC em uma das separações foi de 97,7 % com uma recuperação de 99,7 %. Melhorando as condições de separação, seria possível atingir pureza superior a 99 %, o que permite comparar o PVC reciclado com o polímero padrão.

Serranti et al. (2015) realizaram um estudo sobre MDS de poliolefinas (PP e PE) combinado com imagens hiperespectrais (HSI), na faixa do infravermelho próximo (1000 - 1700 nm), como forma de análise das correntes. O grau de pureza obtido manteve-se acima de 94 % em escala laboratorial.

De acordo com Bakker, Rem e Fraunholz (2009) a tecnologia MDS precisa ser sensível a diferenças muito pequenas nas propriedades físicas dos materiais de entrada, no intuito de alcançar a precisão de separação necessária para obter PP e PE de alta qualidade em uma única etapa. Assim, existem três aspectos principais que afetam o

processamento MDS de resíduos de plásticos: molhabilidade de polímeros, magnetização do líquido de processo e turbulência de fluxo.

2.5 REMOÇÃO DA RESINA ADESIVA COM SOLVENTE

Na composição de resinas adesivas geralmente estão presentes polímeros, que quando submetidos a ação de determinados solventes se solubilizam no meio devido a alteração de forças intermoleculares, e por consequência, reduzindo a atividade adesiva.

2.5.1 Resina adesiva

As resinas adesivas estão presentes em fitas para fechamento de embalagens de papel, colas de sapatos, móveis, entre outros. As fitas adesivas são facilmente encontradas em aparas de papel encaminhadas para a reciclagem. Como exemplos de resina adesivas presente na fita, podemos citar o PVA, PSA (do inglês *Pressure Sensitive Adhesives*) e demais a base de PS. Em geral, compostos a base de PS são solúveis em solventes orgânicos e naturais como o d-limoneno e acetato de etila.

As características adesivas de uma resina são governadas por dois fenômenos físico-químicos, adesão e coesão (Figura 2.13). A adesão, química ou mecânica, é a resistência da interface entre o filme adesivo e o substrato. Enquanto que a coesão é a resistência interna do filme adesivo (SILVA, 2008).

Figura 2.13 - Ilustração do processo de adesão e coesão num processo de colagem.



Fonte: Silva (2008).

2.5.2 Solvente

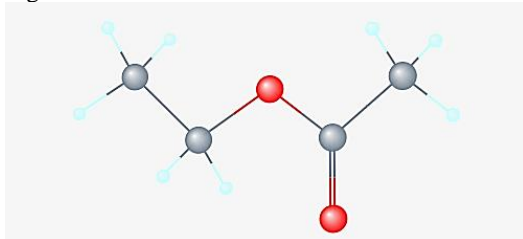
Solventes são compostos capazes de dispersar outra substância em seu meio. Podem ser polares, caso do tolueno, ou apolares, como o acetato de etila. São aplicados em diversas funções, tais como na

dissolução de resinas artificiais, gorduras animais e vegetais, além de hidrocarbonetos.

Dentre os solventes naturais podemos citar o d-limoneno (AURAS; HARTE; SELKE, 2006), que é capaz de solubilizar resinas adesivas. Entretanto o seu valor de mercado é bastante elevado em comparação a outros solventes comerciais que possuem disponibilidade maior, como o acetato de etila.

O acetato de etila, também chamado de Etanoato de etila conforme a IUPAC, consiste em um éster simples de fórmula $C_4H_8O_2$, e estrutura molecular apresentada na Figura 2.14. Possui alta aplicação industrial, sendo facilmente produzido na indústria pelo processo de esterificação de Fisher, que é baseado na reação de ácido acético (natural) com etanol (natural), em presença de ácido sulfúrico, por exemplo.

Figura 2.14 - Estrutura molecular do acetato de etila - 3D.



(●) Carbono, (●) Oxigênio e (●) Hidrogênio.

Fonte: NCBI (2017).

Algumas propriedades do acetato de etila, dentre as listadas na Tabela 2.4, podem ser bastante favoráveis ao processo, como é o caso da temperatura de ebulição que facilita a recuperação do solvente através do processo de destilação. Algumas misturas ainda pouco estudadas podem ser benéficas no processo de dissolução de polímeros, como é o caso da presença de água, em que frações do acetato de etila são incorporadas pela água e frações da água são incorporadas no acetato de etila.

Tabela 2.4 - Características do acetato de etila.

Características	Valor
Densidade mássica a 20 °C (g·cm ⁻³)	0,902
Temperatura de ebulição (°C)	77,1
Temperatura de auto-ignição (°C)	427
Calor latente de vaporização (cal·g ⁻¹)	87,6
Solubilidade em água a 20 °C (m _{acetato de etila} ·m _{água} ⁻¹)	8,7

Fonte: CETESB (2017).

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

2.6.1 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

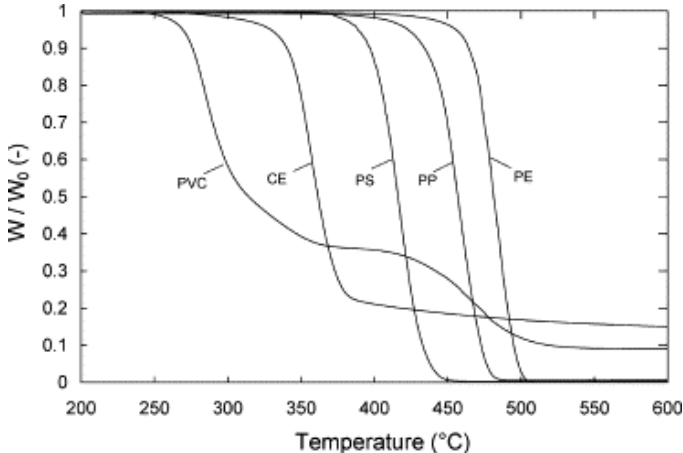
A análise de espectroscopia é baseada na interação da radiação eletromagnética com a matéria, classificada em três processos distintos, que são a absorção, a emissão e o espalhamento de radiação. Dentre os equipamentos para obtenção do espectro infravermelho (IR) pode-se citar o espectrofotômetro dispersivo e o espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). O espectrofotômetro FTIR é bem mais utilizado em relação ao espectrofotômetro dispersivo, devido ao menor custo, rapidez e acessibilidade. Alguns dos principais componentes do espectrofotômetro FTIR são a fonte de radiação, o interferômetro, o compartimento de amostra e o detector de radiação IR. Ainda, existem três modos de operação do IR que são o longínquo ou afastado (10 - 400 cm⁻¹), médio (400 - 4000 cm⁻¹) e próximo (4000 - 12820 cm⁻¹) (CANEVAROLO, 2007).

2.6.2 Termogravimetria

A análise Termogravimétrica (TG) consiste na medida contínua da variação da mudança de massa, devido a vaporização e decomposição, em relação a temperatura e/ou ao tempo, devido à interação com a atmosfera - inerte (N₂) ou oxidativa (Ar). No processo de aquecimento o material sofre degradação e perde massa sob a forma de produtos voláteis, então um sensor vai registrando essa perda (CANEVAROLO, 2007). Essa técnica possibilita conhecer a faixa de temperatura em que a amostra adquire uma composição química fixa, a

temperatura em que se decompõe e o andamento das reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. Na Figura 2.15 são apresentadas curvas TG para materiais puros.

Figura 2.15 - Curvas não isotérmicas de TG para celulose (CE), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e poli(cloreto de vinila) (PVC), obtidos sob atmosfera de nitrogênio (N_2) a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



Fonte: Matsuzawa et al. (2004)

2.6.3 Calorimetria de varredura diferencial

A análise de calorimetria de varredura diferencial, também chamada pela sigla DSC (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), consiste na quantificação de energia fornecida ao sistema e as variações de entalpia que ocorrem em cada transformação. Essa técnica se baseia na aferição da diferença de energia fornecida para a câmara da amostra e para uma câmara calibrada, em função do tempo ou da temperatura, em que as câmaras estejam submetidas a uma programação controlada de temperatura (CANEVAROLO, 2007; LUCAS; SOARES; ELISABETH, 2001).

Essa análise auxilia na identificação de contaminantes na amostra através de comparativos de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m). Dentre as quantificações que podem auxiliar temos o calor específico (C_p) e o calor de fusão (ΔH_m). Eventos térmicos que promovem mudanças na curva podem ser transições de primeira e segunda ordem. Eventos de primeira ordem

geram picos na curva e podem ser endotérmicos (fusão, perda de massa, dessorção ou redução) ou exotérmicos (cristalização, polimerização, oxidação, degradação oxidativa e adsorção). As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de C_p e geram um deslocamento da linha de base (LUCAS; SOARES; ELISABETH, 2001).

2.6.4 Análise dinâmico-mecânica

A análise Dinâmico-Mecânica (DMA), também conhecida por análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DTMA), em geral consiste na aplicação de uma tensão ou deformação mecânica oscilatória senoidal de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso das quais obtém-se, respectivamente, a deformação e tensão. Através dessa técnica é possível determinar propriedades viscoelásticas de materiais. Permite obter informações sobre o módulo elástico (E'), módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou fricção interna [$\tan(\delta) = E''/E'$]. Partindo dessas informações pode-se correlacionar com propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, rigidez, bem como a miscibilidade de blendas poliméricas e concentração de componentes. Outra possibilidade é a obtenção da T_g e T_m de forma direta, sendo bem mais precisa, além determinação de transições secundárias relacionadas a grupos ou partes de grupos laterais da cadeia polimérica bem como a T_c (CANEVAROLO, 2007; HAINES, 2002; LUCAS; SOARES; ELISABETH, 2001).

Quando materiais poliméricos plásticos são submetidos a uma tensão cíclica apresentarão uma deformação como resposta, a qual estará atrasada (defasada) num ângulo δ em relação a tensão realizada. Isso se deve ao tempo necessário para que ocorram acomodações moleculares relacionadas ao fenômeno de relaxações da cadeia, segmentos ou grupos laterais do material polimérico (CANEVAROLO, 2007).

As propriedades viscoelásticas podem ser afetadas pelo modo de sollicitação mecânica no DMA, que pode ser: compressão, tração, torção, cisalhamento sanduiche, flexão em três pontos, flexão fixa em dois pontos e flexão fixa em um ponto (CANEVAROLO, 2007; HAINES, 2002).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados e descritos os equipamentos e materiais utilizados, assim como os procedimentos metodológicos empregadas no desenvolvimento dos experimentos laboratoriais e referentes a caracterização dos materiais. Os procedimentos adotados para a separação dos polímeros envolvem etapas de agitação e solubilização, determinação de parâmetros operacionais e definição das densidades dos cortes. Os ensaios experimentais procederam no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.1 MATERIAL

3.1.1 Resíduo polimérico

O resíduo polimérico utilizado nos experimentos foi fornecido pela empresa Celulose Irani S.A.[®].

3.1.2 Solvente

O solvente utilizado, acetato de etila, foi obtido junto a empresa Butilamil[®], apresentando grau de pureza superior a 99%.

3.1.3 Poliolefinas

As poliolefinas utilizadas como padrão neste trabalho (PEAD, PEBD e PP) são oriundas da empresa Braskem[®].

3.1.4 Aparato experimental

A etapa de agitação do resíduo em solvente para remoção da resina foi realizada em béquer de vidro com dimensões para 2 kg de massa do solvente, três chicanas laterais e agitação mecânica, conforme Figura 3.1a.

Figura 3.1 - Representação do (a) aparato experimental utilizado para dissolução de polímeros e (b) recipiente utilizado para realizar a separação por densidade.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

As dimensões do aparato utilizado na agitação em solvente, listadas na Tabela 3.1, foram balizadas pelo software Visimix[®], versão gratuita.

Tabela 3.1 - Características do sistema de agitação.

Agitador mecânico	Potência (Watts)	70 - 120
Béquer	Altura total (mm)	216,0 ± 0,5
	Atura útil (mm)	130,0 ± 0,5
	Diâmetro interno (mm)	145,0 ± 0,5
Chicana	Altura (mm)	300,0 ± 0,5
	Comprimento (mm)	14,5 ± 0,5
	Espessura (mm)	3,0 ± 0,5
Haste de agitação (Impelidor naval)	Altura em relação ao fundo (mm)	25,0 ± 0,5
	Raio da pá (mm)	30,0 ± 0,5

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A separação por densidade em solução aquosa procedeu-se em um recipiente, apresentado na Figura 3.1b que possuía aproximadamente 96 L.

3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no equipamento da marca *Shimadzu*, modelo *IR Prestige 21*, localizado no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. O preparo das amostras procedeu-se na Termo Prensa Hidráulica com a chapa revestida com Teflon® - 1 minuto a 180 °C. As amostras foram analisadas na forma de filme, ATR, em modo de absorção na faixa do espectro entre 4000 e 700 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras.

3.2.2 Análises térmicas: análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria derivada (DTG)

As análises térmicas procederam no equipamento da marca *NETZSCH*, modelo *STA 449 F3 Jupiter*®, localizado no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. O material correspondente ao PEAD, PEBD e PP separado da mistura que compreende os dias 1 a 7, foi homogeneizado em reômetro de torque da marca *Thermo Scientific*, modelo *HAAKE PolyLab QC Modular Torque Rheometer*. As amostras de polímeros foram colocadas em cadinho de platina fechado a uma taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ que variou de 25 a 600 °C em atmosfera inerte de gás nitrogênio com fluxo de 20 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. As massas das amostras variaram de 8 a 13 mg.

3.2.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas no equipamento da marca *Perkin Elmer*, modelo *Jade DSC*, localizado na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras de polímeros foram colocadas em cadinho de alumina fechado a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ que variou de 25 a 190 °C em atmosfera de

gás nitrogênio com fluxo de 20 ml·min⁻¹. Para eliminar o histórico térmico as amostras foram aquecidas até 190 °C, mantida nessa temperatura por 1 minuto e em seguida resfriada a 25 °C e após aquecidas a 190 °C, gerando neste último aquecimento as curvas. As massas das amostras variaram de 5,7 a 13,8 mg. A T_m e o ΔH_m foram calculadas a partir das curvas e utilizando-se o *software* (*Pyris*) fornecido pela fabricante do equipamento, que se baseou nas normas ASTM D 3418 e ASTM E 1356.

3.2.4 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Os ensaios de DMA foram realizados no equipamento da marca *NETZSCH*, modelo *DMA 242-E Artemis*, localizado no Laboratório Propriedades Mecânicas do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Para esses ensaios as amostras foram submetidas a homogeneização em um reômetro de torque da marca *Thermo Scientific*, modelo *HAAKE PolyLab QC Modular Torque Rheometer*, e então moldadas em uma Termo Prensa Hidráulica a 180 °C no formato do corpo de prova, com dimensões 36 x 12 x 3 mm. Os ensaios de DMA foram conduzidos no modo multifrequência-deformação a uma frequência de 1 Hz, com taxa de aquecimento de 3 °C·min⁻¹ no intervalo de -30 até 130 °C. A garra utilizada nos ensaios foi a de flexão em dois pontos (*single cantilever*).

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 Coleta das amostras

A coleta das amostras foi realizada junto a empresa Celulose Irani S.A.[®], localizada em Vargem Bonita - SC, no período de 08 a 14 de novembro de 2016.

Realizou-se a coleta de aproximadamente 42 kg de resíduos durante 7 dias consecutivos em dois horários do dia. As amostras possuíam 6 kg e eram retiradas de quatro fardos.

3.3.2 Solubilização da resina adesiva

Para a etapa de solubilização da resina adesiva foram utilizados aproximadamente 1 kg de cada amostra coletada, somando 7 kg de material, que foram homogeneizados e fragmentados em moinho de navalhas para redução do tamanho de partícula. Posteriormente, o

material foi seco em estufa de convecção forçada a 40 °C até atingir a estabilidade mássica, após foi realizado a aferição da massa seca do resíduo por gravimetria. O material seco foi colocado em um recipiente de 96 L que continha água e detergente a 22 °C, e agitado mecanicamente. Após 2 h de agitação, o material foi retirado, seco em estufa de convecção forçada a uma temperatura de 40 °C até a massa estabilizar, e então aferiu-se a massa.

O material já lavado e seco foi submetido as condições listadas na Tabela 3.2 no intuito de investigar o comportamento de algumas variáveis quando submetidas a agitação em solvente (acetato de etila) para solubilização da resina adesiva.

Tabela 3.2 - Condições avaliadas na agitação do resíduo em solvente.

Variável	Condições			
Tempo (h)	2	5	10	20
Nível de agitação (rpm)	800	1100	1400	1700
% resíduo ($\text{g}_{\text{Resíduo}} \cdot \text{g}_{\text{Total}}^{-1}$)	2,5	5	7,5	10
% água ($\text{g}_{\text{Água}} \cdot \text{g}_{\text{Total}}^{-1}$)	0	10	20	40
Reúso do solvente	1	2	3	4 e 5
Reúso do solvente com presença de água	1	2	3	4

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

3.3.3 Separação por densidade

Na etapa de separação por densidade, buscou-se levar em conta a variabilidade entre os dias em que o resíduo foi coletado. Para tanto foram selecionadas as amostras dos dias 1, 4 e 7. As amostras foram fragmentadas separadamente em moinho de navalhas. Em seguida, realizou-se a limpeza deste material em água e detergente, agitando-o, e depois em solvente nas condições operacionais mais convenientes, obtidos na etapa de solubilização da resina adesiva. Então o material foi seco em estufa de convecção forçada a 60 °C até atingir uma massa constante.

Após essa etapa, o material foi submetido a separação por densidades, apresentados na Tabela 3.3, objetivando isolar as partes de interesse.

Tabela 3.3 - Intervalos de densidades investigadas.

Densidades ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$\rho > 1,000$
$1,000 > \rho > 0,939$
$0,939 > \rho > 0,910$
$0,910 > \rho > 0,789$
$0,789 > \rho$

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

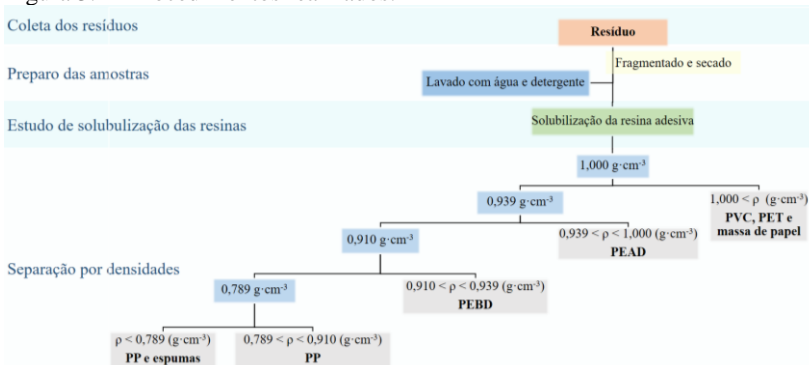
O meio aquoso utilizado para realizar a separação por densidade foi composto por água e/ou álcool. A aferição da densidade foi realizada com o auxílio de um picnômetro de 10 ml e uma balança de precisão.

O material sólido era colocado na solução aquosa em um recipiente de 96 L, inicialmente agitado, permanecendo em repouso por 30 min. O sobrenadante e o decantado eram retirados e encaminhados para secagem até atingirem massa constante em estufa de convecção forçada a 60 °C. A aferição mássica do material foi realizada por gravimetria.

3.3.4 Caracterização do material

O material separado conforme o procedimento exposto na Figura 3.2 foi caracterizado quanto a morfologia superficial, perda termogravimétrica, temperatura de transição (vítrea/fusão) e propriedades mecânicas por meio das análises de FTIR, TG, DSC e DMA respectivamente.

Figura 3.2 - Procedimentos realizados.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais referentes a coleta de resíduos, uso de solvente, frações de polímeros separados e suas propriedades morfológicas, térmicas e químicas.

4.1 COLETA DAS AMOSTRAS

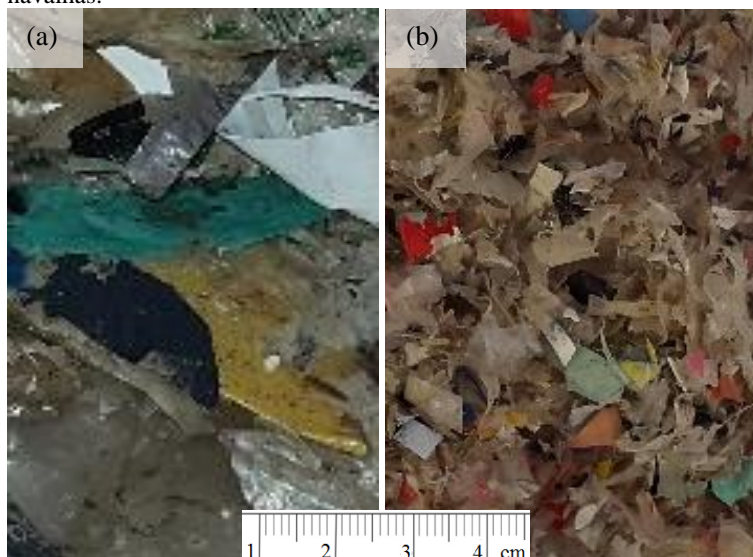
As amostras de resíduos coletadas junto a empresa foram aferidas por gravimetria, apresentando valores mássicos listados na Tabela 4.1. Inicialmente, o material apresentava uma granulometria bastante variada. Com o auxílio de um moinho de navalhas a granulometria foi reduzida, apresentando maior homogeneidade conforme observado na Figura 4.1.

Tabela 4.1 - Massa das amostras de resíduo coletadas

Amostra (Dia)	1	2	3	4	5	6	7
Massa ($\pm 0,5$) kg	8,1	7,0	7,4	7,3	6,2	6,6	6,5

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 4.1 - Resíduo (a) coletado e (b) após fragmentado em moinho de navalhas.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Para a etapa do estudo de solubilização da resina adesiva, foram separadas em torno de 1000 g das amostras iniciais (Tabela 4.1).

Tabela 4.2 - Massa das amostras utilizadas no estudo de remoção de sujeiras através do solvente.

Amostra	Massa (g)	Massa após fragmentada (g)
Dia 1	995,19 ± 0,01	918,86 ± 0,01
Dia 2	1000,56 ± 0,01	926,94 ± 0,01
Dia 3	1005,37 ± 0,01	943,73 ± 0,01
Dia 4	996,85 ± 0,01	921,05 ± 0,01
Dia 5	1003,05 ± 0,01	935,66 ± 0,01
Dia 6	1000,36 ± 0,01	927,49 ± 0,01
Dia 7	1002,45 ± 0,01	925,44 ± 0,01
Massa total	7003,83 ± 0,07	6499,17 ± 0,07

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

No processo de fragmentação do material houve uma redução mássica de 7,21 % devido a perda de material e, principalmente, de umidade. Para a etapa de remoção de resinas e sujeiras, foram selecionadas 300,00 g de cada amostra da Tabela 4.2, totalizando 2100,00 g. A Tabela 4.3, está demonstrado a massa (g) das amostras antes e após o processo de secagem, bem como o percentual de redução mássica calculado.

Tabela 4.3 - Amostra preparada para os testes de agitação em solvente.

	Massa (g)	Redução mássica (%)
Massa	2100,00 ± 0,07	-
Massa total seca	1769,33 ± 0,01	15,75
Massa total lavada e seca	1701,51 ± 0,01	3,83

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

De acordo com os dados da Tabela 4.3 ocorreu uma redução mássica de 15,75 % após a secagem do material, podendo ser explicado pelo teor elevado de umidade presente nas amostras. Já a perda devido a

limpeza foi pouco expressiva (3,83 %) e pode ter ocorrido devido a perda de material celulósico presente nas amostras.

Para a etapa de separação por densidade, foi selecionado em torno de 1500 g das aparas plásticas coletadas nos dias 1, 4 e 7, em conformidade ao descrito na Tabela 4.1. As amostras foram fragmentadas separadamente. Esses dados estão listados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Massa das amostras utilizadas para investigação da separação por densidade em solução aquosa e variabilidade do resíduo.

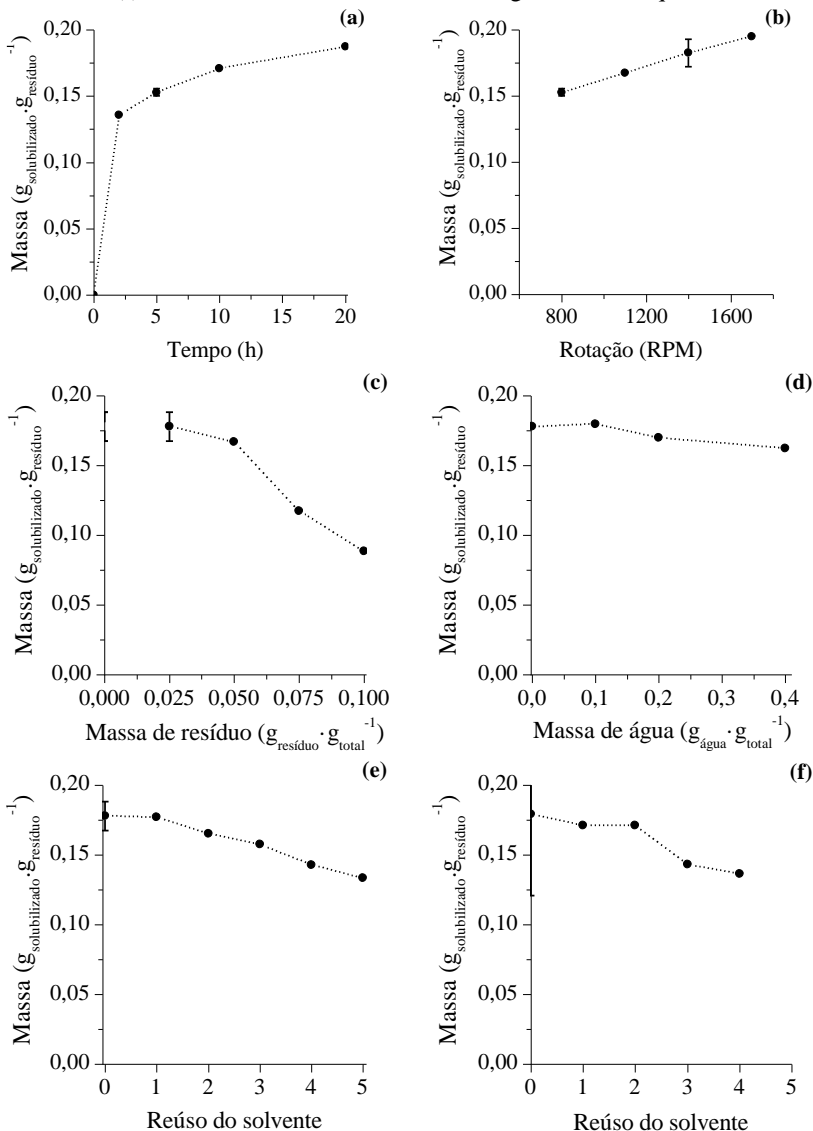
Amostra	Massa (g)	Massa após fragmentada (g)	Massa pré-lavada e seca (g)
Dia 1	1512,62 ± 0,01	1422,49 ± 0,01	1081,33 ± 0,01
Dia 4	1517,75 ± 0,01	1426,71 ± 0,01	1293,42 ± 0,01
Dia 7	1539,39 ± 0,01	1458,49 ± 0,01	1168,67 ± 0,01

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

4.2 SOLUBILIZAÇÃO E REMOÇÃO DE SUJEIRAS COM SOLVENTE

Conforme descrito no Item 3.3.2 o material foi submetido ao processo de agitação em solvente para solubilização de resinas adesivas e remoção de sujeiras. Na Figura 4.2 pode-se verificar a influência de algumas variáveis.

Figura 4.2 - Remoção mássica de resinas solubilizadas em solvente em relação*: (a) ao tempo, (b) a rotação de agitação, (c) a quantidade de resíduo presente no meio aquoso, (d) a quantidade de água presente no meio aquoso, (e) ao reúso de solvente e (f) ao reúso de solvente com 20 % de água no meio aquoso.



* Os parâmetros que se mantiveram fixos no decorrer dos ensaios foram: (a) grau de agitação de 800 rpm, temperatura de 23 °C e proporção de resíduo de

2,5 % ($g_{\text{Resíduo}} \cdot g_{\text{Total}}^{-1}$); (b) tempo de agitação de 5 h, temperatura de 23 °C e proporção de resíduo de 2,5 % ($g_{\text{Resíduo}} \cdot g_{\text{Total}}^{-1}$); (c) tempo de agitação de 5 h, temperatura de 23 °C e agitação de 1400 rpm; (d) tempo de agitação de 5 h, temperatura de 23 °C, agitação de 1400 rpm e percentagem de resíduo de 2,5 % ($g_{\text{Resíduo}} \cdot g_{\text{Total}}^{-1}$); (e) tempo de agitação de 5 h, temperatura de 23 °C, agitação de 1400 rpm e percentagem mássica de resíduo de 2,5 % ($g_{\text{Resíduo}} \cdot g_{\text{Total}}^{-1}$); e (f) tempo de agitação de 5 h, temperatura de 23 °C, agitação de 1400 rpm, percentagem mássica de resíduo de 2,5 % ($g_{\text{Resíduo}} \cdot g_{\text{Total}}^{-1}$) e 20 % ($g_{\text{Água}} \cdot g_{\text{Total}}^{-1}$).
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Nota-se na Figura 4.2a, que o tempo de agitação é diretamente proporcional a remoção de sujeiras, ou seja, com o aumento do tempo de agitação elevou-se o percentual de remoção das resinas. Isso é consequência da solubilização das resinas adesivas, uma vez que sua resistência diminui com o tempo (HANSEN, 2007), em função do uso do solvente nas condições do ensaio.

O teste para verificar a influência do nível de agitação na remoção de sujeiras, exibido na Figura 4.2b, foi executado durante 5 h, na faixa de 800 a 1700 rpm. Ao invés de utilizar a medida de nível de agitação, utilizou-se a medida de rpm para representá-la, pois a viscosidade do meio se altera conforme as sujeiras são removidas dos plásticos. O nível de agitação no intervalo estudado apresenta um comportamento crescente linear. O aumento da eficiência na remoção mássica, deve-se a maior turbulência do meio com consequente aumento da difusão do solvente para as camadas mais internas da resina.

Observando a Figura 4.2c, verifica-se que uma maior quantidade de material sólido no meio aquoso acarreta a diminuição da eficiência de remoção/solubilização mássica, podendo estar relacionada a uma menor turbulência. Para promover uma mistura melhor do meio utilizou-se uma agitação de 1400 rpm. Mesmo com uma agitação superior, para a maior proporção de resíduo 10 % ($g_{\text{Resíduo}} \cdot g_{\text{Total}}^{-1}$), não foi observado uma fluidização eficiente na mistura, justificando os baixos percentuais de remoção mássica.

Considerando que um processo em escala real apresente impurezas, como a presença de água, podendo chegar a 23 % ($g_{\text{Água}} \cdot g_{\text{Total}}^{-1}$) da massa do resíduo, na Figura 4.2d é demonstrada a influência dessa variável no processo de solubilização da resina adesiva. Nota-se que um baixo percentual de água favorece a eficiência do processo de remoção da resina e sujeiras. Porém, com o aumento da quantidade de água no meio, a limpeza desse material, posterior a agitação, torna-se mais difícil. Essa constatação pode ser explicada pelo

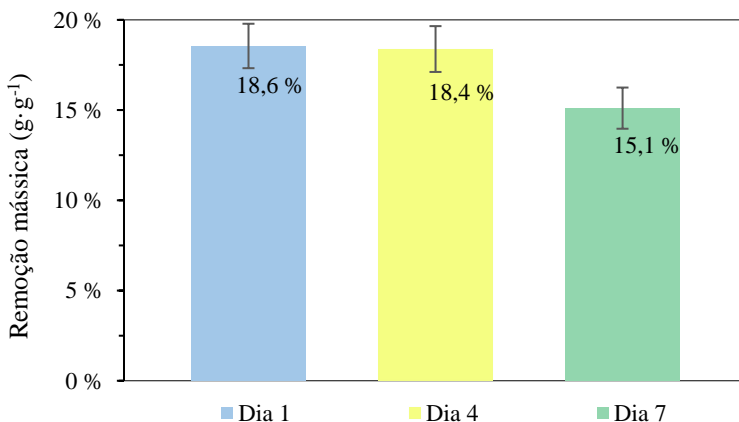
fato da água atuar como um anti-solvente nessa situação, precipitando ou devolvendo características do material que antes fora solubilizado. Assim como, a presença de uma menor proporção mássica de solvente no meio corrobora com o fato observado.

O teste de reúso, Figura 4.2e e Figura 4.2f foi realizado para duas condições distintas, na primeira não há presença de água no meio, enquanto na segunda há 20 % ($\text{g}_{\text{Água}} \cdot \text{g}_{\text{Total}}^{-1}$) de água na solução. Observou-se que capacidade de remoção de sujeira diminui com o reúso devido a saturação do meio líquido com resinas e demais sujeiras. A presença de água no reúso forneceu uma eficiência menor em relação ao teste em que a água está ausente.

4.3 SEPARAÇÃO POR DIFERENÇA DE DENSIDADES

O resíduo dos dias 1, 4 e 7, devidamente fragmentado, foi submetido a lavagem em água e detergente e ao processo de agitação em solvente. Na Figura 4.3 é possível visualizar as percentagens de remoção mássica do material solubilizado.

Figura 4.3 - Material solubilizado através da agitação em solvente* para os dias 1, 4 e 7.



* Tempo de agitação de 5 h, temperatura de 23 °C, agitação de 1400 rpm e percentagem mássica de resíduo de 2,5 % ($\text{g}_{\text{Resíduo}} \cdot \text{g}_{\text{Total}}^{-1}$).

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Foi realizado uma análise de variância, para identificar possíveis diferenças entre as amostras quanto a solubilização de materiais, como

também foi feito uma comparação de múltiplas médias, a fim de verificar qual dia possivelmente gerou amostras diferente dos demais. Os resultados são listados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Teste estatístico dos resultados expostos na Figura 4.3 para comparação das variâncias associadas a população e aos testes - (a) dias 1 e 4; (b) dias 4 e 7; e (c) dias 1 e 7 - no intuito de identificar diferenças significativas (H_1) entre as médias ao nível de confiança de 95 %.

Análise de variância para a população			
Soma dos quadrados		0,273	
Graus de liberdade		8	
Valor-F *		43,5	
F crítico		5,1	
Valor-P **		0,0003	
Decisão ***		S	
Análise de variância para os testes			
	Teste (a)	Teste (b)	Teste (c)
Graus de liberdade	5	5	5
Valor-F *	0,1581	62,7537	71,8113
F crítico	7,7086	7,7086	7,7086
Valor-P **	0,7112	0,0014	0,0011
Comparação de múltiplas médias			
Ld ****		0,0088	
Varição das médias	0,0017	0,0328	0,0345
Decisão ***	NS	S	S

* Parâmetro de Fisher (razão entre as variâncias);

** Probabilidade da hipótese nula (variabilidade associada para o teste não ser significativamente diferente do erro experimental) ser verdadeira;

*** Baseado no nível de confiança de 95 % para a análise de variâncias: **S** indicando forte evidência contra a hipótese nula; e **NS** (valor-p > 0,05), indicando fraca evidência contra a hipótese nula;

**** Limite de decisão (Ld) multiplicado por 3.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Diante dos dados apresentados na Tabela 4.5, fica evidenciado que existem diferenças significativas (ao nível de confiança de 95 %) entre os dias em que o resíduo foi coletado.

Posteriormente, foi realizado o ajuste de densidade das soluções para as separações. Para isso fez-se o uso do método de picnometria. Na

Tabela 4.6 são listados os resultados das densidades utilizadas em cada corte para os respectivos dias.

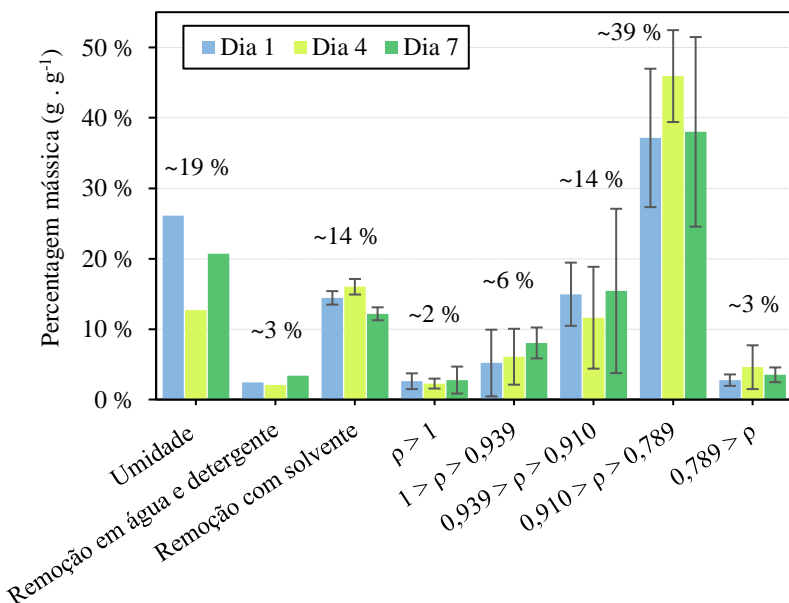
Tabela 4.6 - Resultados das densidades do meio aquoso aferidas pelo método da picnometria.

Referência	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	
	0,9390	0,9100
Dia 1	$0,9392 \pm 0,0005$	$0,9098 \pm 0,0004$
Dia 4	$0,9398 \pm 0,0001$	$0,9102 \pm 0,0005$
Dia 7	$0,9394 \pm 0,0006$	$0,9105 \pm 0,0004$

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A separação por densidade foi realizada em solução líquida. Na Figura 4.4 são apresentados os resultados para as frações mássicas que compõe o resíduo dos dias 1, 4 e 7.

Figura 4.4 - Frações mássicas do resíduo para os dias 1, 4 e 7.



As médias das frações mássicas que compõe o resíduo referente aos dias 1, 4 e 7 estão escritas no gráfico.

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

As percentagens médias do material separado que compreendem o PEAD, PEBD e PP, somam em média 6, 14 e 42 % respectivamente.

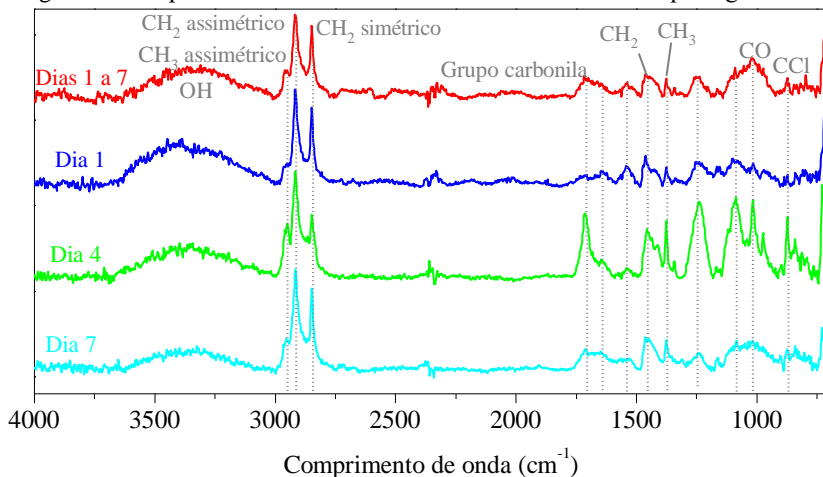
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SEPARADOS

4.4.1 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de fourier

Os materiais avaliados na forma de filme por FTIR, com refletância total atenuada (ATR, do inglês *Attenuated Total Reflection*) e medição da transmitância, correspondem as amostras de resíduo separadas pelo método de diferença de densidades em meio aquoso, relativos a todo o período de amostragem (dias 1 a 7), de forma individualizada (dias 1, 4 e 7), além dos padrões PP, PEBD e PEAD.

Os espectros FTIR dos resíduos com densidade acima de $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ são expostos na Figura 4.5, nesse material supõe-se que existam moléculas de celulose, PET e PVC.

Figura 4.5 - Espectro FTIR dos materiais com densidade maior que $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



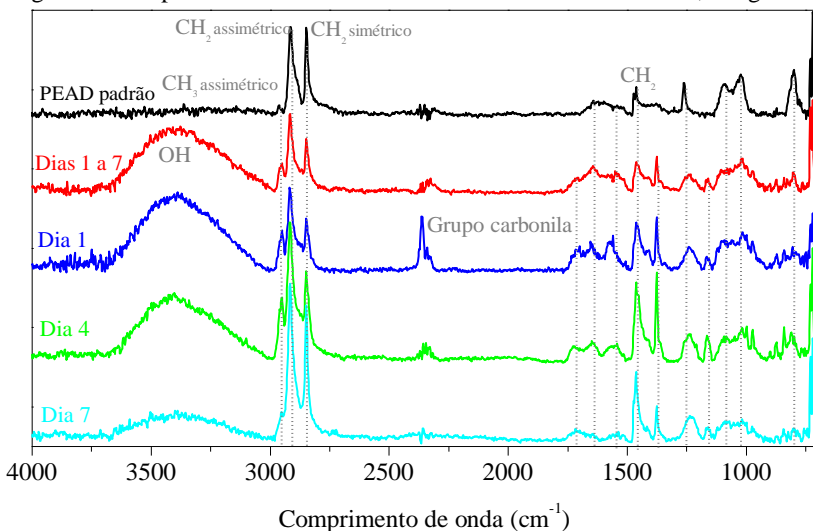
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Na Figura 4.5 pode-se observar uma banda entre os comprimentos de onda de 3100 a 3640 cm^{-1} e um pico em 1020 cm^{-1} , os quais, respectivamente, representam as ligações OH (banda larga de uma associação polimérica), e CO (polissacarídeos), que possivelmente

são da molécula de celulose, um dos constituintes dos cavacos de madeira, presente na amostra. Por outro lado, a ligação OH (molécula livre) também pode estar representando umidade do filme analisado (NOGUEIRA et al., 2007).

O grupamento do CH₂ pode ser visualizado no pico de onda de 2915 e 1455 cm⁻¹ (KUPTSOV; ZHIZHIN, 1998) e, possivelmente, está indicando a presença de PVC, PET ou celulose. A molécula de CH₂ ligada a um carbono halogenado gera um pico próximo a 2970 cm⁻¹, o que pode indicar a presença de PVC (ZHOU et al., 2014). Durante a formação dos filmes pode ter ocorrido degradação de algum material, sendo essa característica pertinente ao grupo carbonila, visualizado no comprimento de onda de 1710 cm⁻¹ (COLLARD; TEYCHENÉ; LEMÉE, 2015; MARK, 1999; NOGUEIRA et al., 2007; OKUDA et al., 2007; TURKU et al., 2017). Essa degradação também é visualizada nas Figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9.

Figura 4.6 - Espectro FTIR dos materiais com densidade entre 1 e 0,939 g·cm⁻³.

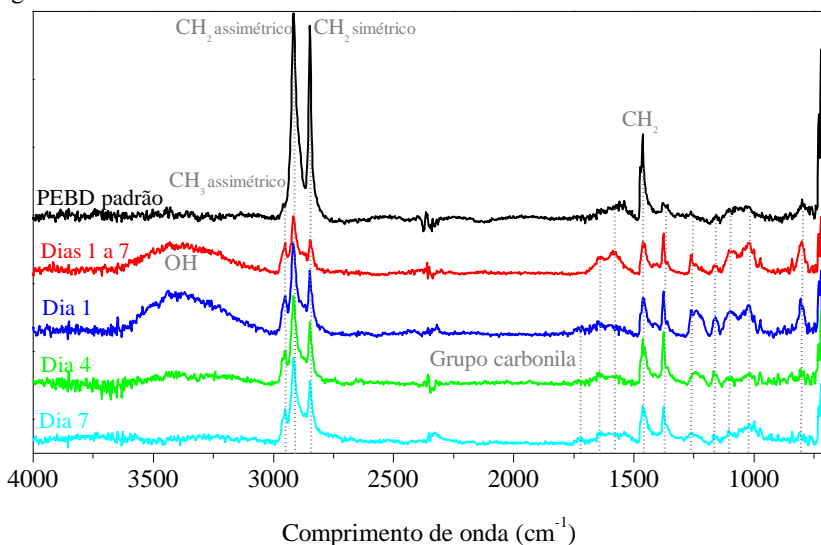


Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Na Figura 4.6 pode-se identificar a presença de compostos celulósicos no material separado devido a presença da banda OH, enquanto que no polímero padrão essa banda não é observada. No comprimento de onda de 2918 cm⁻¹ e 2849 cm⁻¹, observa-se o pico característico da ligação assimétrica e simétrica do CH₂,

respectivamente, que indicam a presença de grupos funcionais alifáticos que são pertinentes as poliolefinas (KUPTSOV; ZHIZHIN, 1998). As bandas que diferenciam PP de PE são, principalmente, 1166, 997 e 972 cm^{-1} (PP) e 721 cm^{-1} (PE) (NOGUEIRA et al., 2007). Esse último pode ser identificado nos espectros da Figura 4.6. Adicionalmente, há a presença de um grupo carbonila no material separado (próximo a 1710 cm^{-1}), o que sugere a ocorrência de degradação em sua estrutura, provavelmente no momento de moldagem a quente do filme (COLLARD; TEYCHENÉ; LEMÉE, 2015; MARK, 1999; OKUDA et al., 2007).

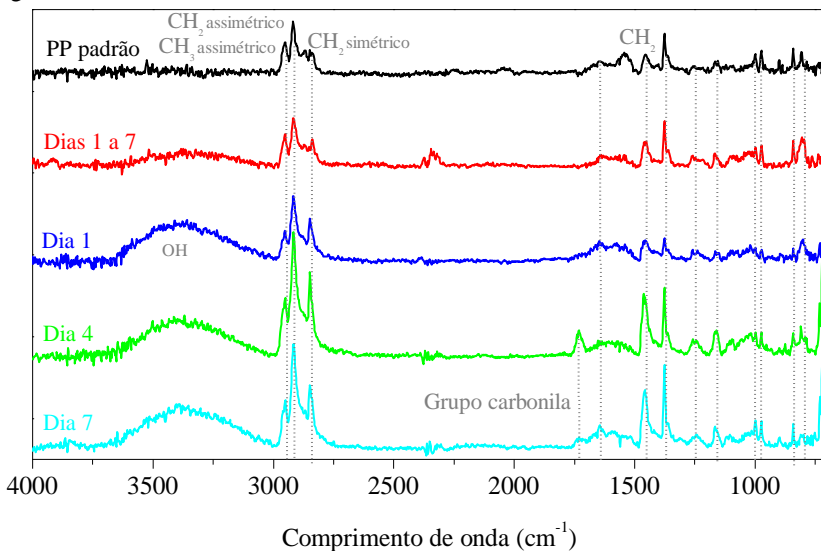
Figura 4.7 - Espectro FTIR dos materiais com densidade entre 0,939 e 0,910 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Na Figura 4.7 são demonstrados os espectros para o PEBD padrão e para os materiais separados correspondentes a esse polímero. As bandas nos comprimentos de onda de 2948, 2918 e 721 cm^{-1} confirmam a presença de PEBD. Verifica-se a ausência da banda da ligação OH (3100 a 3600 cm^{-1}) nos dias 4 e 7, característica da molécula de celulose. A intensidade do pico no comprimento de onda 2970 cm^{-1} que é relacionado CH₃ assimétrico sugere a presença de PP no material separado, pois não é observado no espectro do PEBD padrão de forma tão intensa (DIKOBÉ; LUYT, 2016).

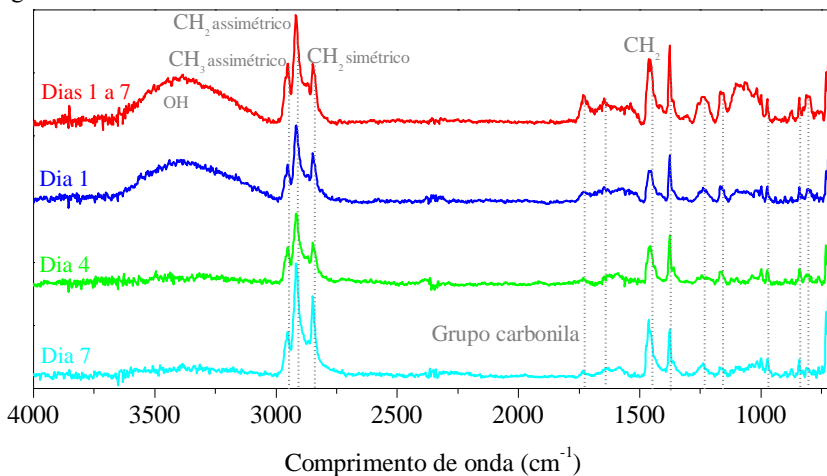
Figura 4.8 - Espectro FTIR dos materiais com densidade entre 0,910 e 0,789 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

É possível identificar grande similaridade entre os espectros da Figura 4.8, as bandas do CH_2 entre os comprimentos de onda de 2915 e 2849 cm^{-1} , e a ligação assimétrica de CH_3 próximo a 2947 cm^{-1} confirmam a presença de PP (ASHTON et al., 2015; CARVALHO et al., 2007; KUPTSOV; ZHIZHIN, 1998; NOGUEIRA et al., 2007). Adicionalmente, nas bandas próximas a 1450 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} e 1167 estão relacionadas a vibração da molécula de CH_2 , da molécula assimétrica de CH_3 e da ligação CC , respectivamente (CARVALHO et al., 2007; MITRA et al., 2006). No entanto, nota-se a possível presença de celulose (ligação OH na banda entre 3600 e 3100 cm^{-1}) e grupos carboxílicos (1720 cm^{-1}). A intensidade do pico referente a ligação do CH_2 (2849 e 720 cm^{-1}) sugere uma possível contaminação por PE no material separado dos dias 4 e 7.

Figura 4.9 - Espectro FTIR dos materiais com densidade menor que $0,789 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os espectros da Figura 4.9 são similares aos da Figura 4.8, o que pode ser explicado pela alta concentração de PP. As bandas em 1740 e 1240 cm^{-1} , podem ser atribuídas à presença, respectivamente, de grupos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$ de EVA (NOGUEIRA et al., 2007). Nota-se que as curvas correspondentes aos dias 4 e 7 apresentaram bandas com menores intensidades para os comprimentos de onda da ligação OH (3600 a 3100 cm^{-1}) que está relacionada a molécula de celulose. O menor teor de celulose encontrado nas amostras pode ter ocorrido devido ao melhor processamento na etapa de recuperação da fibra, realizada na empresa parceira deste trabalho. Quando a contaminação de aparas de plásticos nos fardos de aparas de papel destinadas a reciclagem é menor, a geração de aparas de plástico é reduzida e o seu processo de limpeza ocorre de modo mais eficiente.

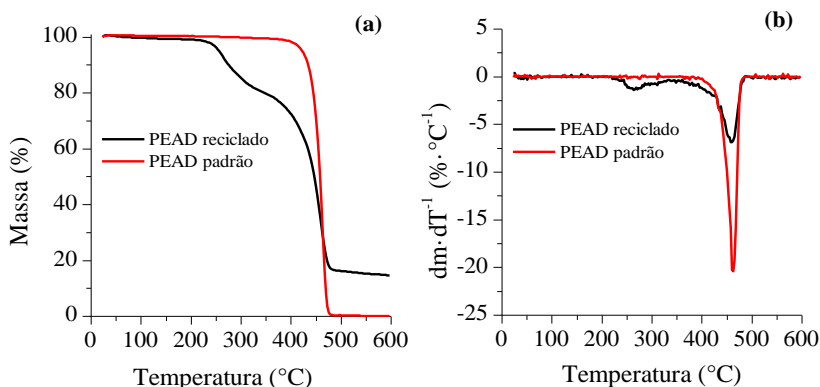
4.4.2 Termogravimetria

Os materiais avaliados por Termogravimetria (TG e DTG) correspondem a amostra de resíduo coletada, separadas da mistura dos dias 1 a 7, do material solubilizado, do resíduo e dos padrões PP, PEBD e PEAD.

De acordo com a Figura 4.10b, o material separado que correspondente ao PEAD apresenta dois intervalos de degradação na

curva DTG, e visualizando a curva TG da Figura 4.10a nota-se o início da degradação próximo a 220 °C. A perda termogravimétrica do PEAD padrão é de quase 100 % em 500 °C, enquanto que no material separado é de 85,8 % considerando a mesma temperatura. A degradação incompleta da amostra de PEAD separada sugere a existência de impurezas, como de celulose (MATSUZAWA et al., 2004). A temperatura de inflexão do PEAD padrão se aproxima bastante da do material separado, como observado na Figura 4.10b e na Tabela 4.7.

Figura 4.10 - Análises térmicas: TG (a) e DTG (b) para PEAD reciclado e padrão.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Tabela 4.7 - Características termogravimétricas das amostras avaliadas.

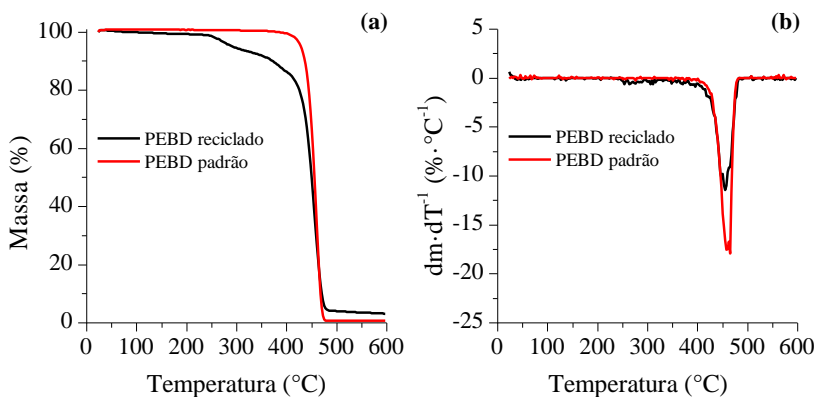
Amostra	Varição da massa (%)	T _{início} (°C)	T _{média} (°C)	T _{inflexão} (°C)	T _{final} (°C)
$\rho > 1$ (g·cm ⁻³)	-76,3	247,0	326,8	276,9	371,7
$1 > \rho > 0,939$ (g·cm ⁻³)	-85,8	411,6	439,2	456,2	473,7
PEAD	-99,2	445,8	458,8	464,2	472,0
$0,939 > \rho > 0,910$ (g·cm ⁻³)	-97,5	429,0	450,0	455,4	471,1
PEBD	-99,9	439,7	456,2	465,6	471,1
$0,910 > \rho > 0,789$ (g·cm ⁻³)	-98,2	425,4	440,5	443,1	455,5
PP	-99,9	412,8	431,8	423,1	451,4
$0,789 > \rho$ (g·cm ⁻³)	-96,5	426,9	450,1	461,7	474,0
Material solubilizado	-29,0	51,4	69,2	70,7	82,4
Resíduo	-91,9	412,9	440,6	457,2	468,9

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

As temperaturas e perdas mássicas das amostras listadas na Tabela 4.7, foram calculadas com o auxílio do software do equipamento, *NETSZCH-Proteus 6*.

Na curva TG da Figura 4.11a, percebe-se que o PEBD reciclado não sofreu degradação completa como o PEBD padrão no intervalo de temperatura empregado, apresentando início de degradação em aproximadamente 240 °C, indicando a presença da molécula de celulose. As curvas da DTG são similares, corroborando com isso, os resultados da Tabela 4.7 reforçam os indícios da presença de PEBD no material separado.

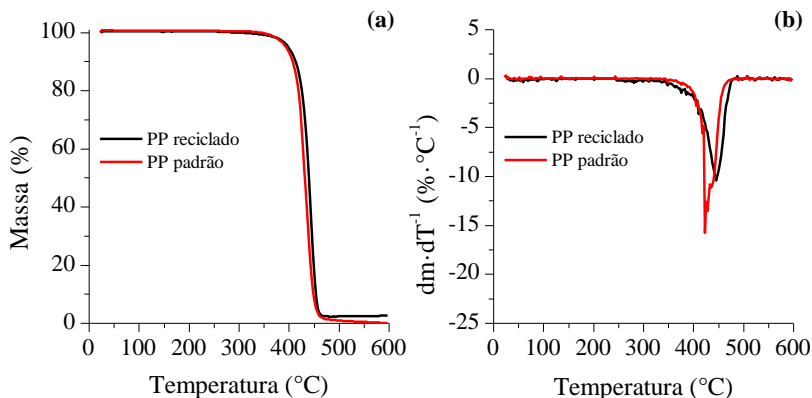
Figura 4.11 - Análises térmicas: TG (a) e DTG (b) para PEBD reciclado e padrão.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Na Figura 4.12 são expostos os gráficos da TG e DTG para o PP padrão e reciclado. Nota-se uma grande similaridade nas curvas e um leve aumento na estabilidade térmica do material reciclado comparado ao polímero padrão (LUYT et al., 2009). As temperaturas características da TG para o PP padrão, listadas na Tabela 4.7, sugerem contaminação insignificante por outros materiais no PP separado.

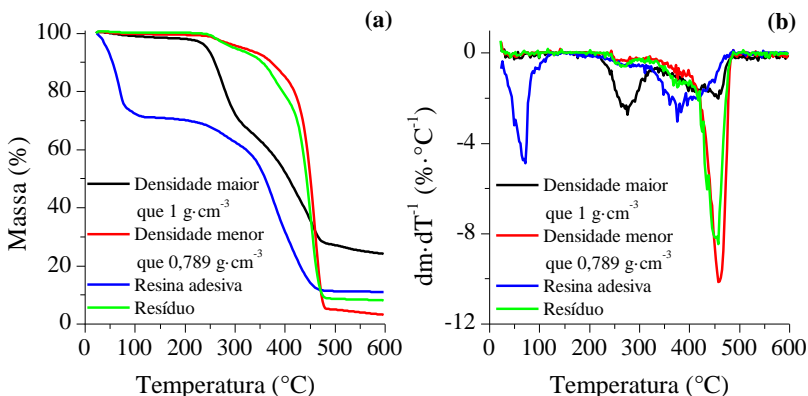
Figura 4.12 - Análises térmicas: TG (a) e DTG (b) para PP reciclado e padrão.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Na Figura 4.13 são exibidos os gráficos TG e DTG para os materiais separados com densidade maior que $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, menor que $0,789 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, resina adesiva (material solubilizado pelo solvente) e resíduo referente aos dias 1 a 7.

Figura 4.13 - Análises térmicas: TG (a) e DTG (b) para materiais com densidade maior que $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, menor que $0,789 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, resina adesiva e resíduo.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

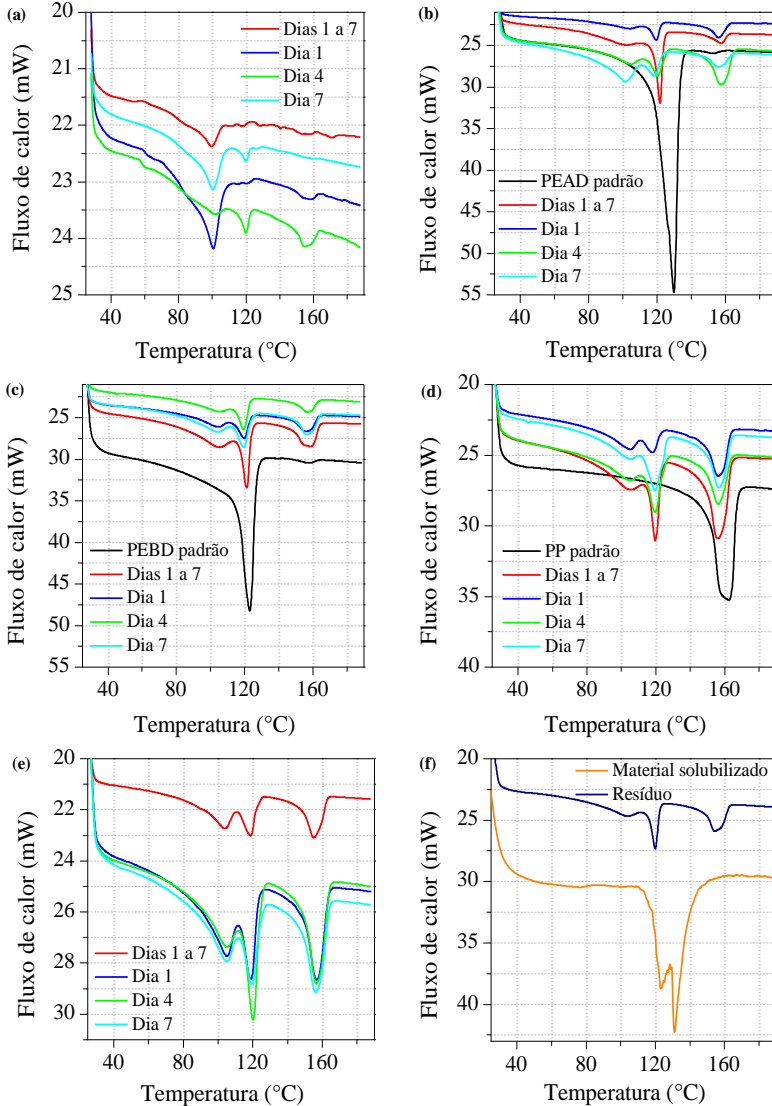
O material com densidade maior que $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ apresenta dois estágios de perda de massa, e apenas 76,3 %, aproximadamente, da amostra sofreu degradação. Essa degradação incompleta pode estar relacionada a presença de moléculas de celulose, PVC (início da

degradação antes dos 300 °C) (ZHOU et al., 2014) e/ou PET (CANEVAROLO, 2007; MATSUZAWA et al., 2004). Observa-se que a curva DTG do material com densidade menor que 0,789 g·cm⁻³, apresenta um pico similar ao da curva do PP separado, hipótese reforçada pela temperatura de início ($T_{\text{início}}$) exposta na Tabela 4.7. A resina adesiva possuía uma quantia de solvente, de aproximadamente 29 % em massa, representado pelo primeiro pico na DTG, Figura 4.13b, enquanto que a ocorrência do segundo pico pode estar associada ao material solubilizado, resina adesiva e compostos que possuem poliestireno na composição. A curva TG do resíduo dos dias 1 a 7 é similar a curva do PP, devido a elevada quantidade de PP que está presente, de acordo com a separação por densidade, aproximadamente 42 %.

4.4.3 Calorimetria de varredura diferencial

Os materiais avaliados por DSC correspondem as amostras de resíduo separadas pelo método de diferença de densidades em solução aquosa, relativos a todo o período de amostragem (dias 1 a 7), de forma individualizada (dias 1, 4 e 7), do material solubilizado, do resíduo coletado (mistura dos dias 1 a 7), além dos padrões PP, PEBD e PEAD. O intervalo de temperaturas investigado, 25 a 190 °C, nas curvas DSC correspondem a temperatura de fusão (T_m) do PEAD (130 a 141 °C), PEBD (82 a 130 °C, dependendo da cristalinidade) e PP (160 a 165 °C) (CANEVAROLO, 2007), e estão apresentadas na Figura 4.14.

Figura 4.14 - Curvas DSC para os materiais separados com densidade (a) acima de $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, (b) entre 1 e $0,939 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, (c) entre $0,939$ e $0,910 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, (d) entre $0,910$ e $0,789 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, (e) menor que $0,789 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, (f) resíduo e material solubilizado.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os resultados das curvas endotérmicas de DSC de alguns materiais referentes a T_m e entalpia de fusão (ΔH_m , indicativo da cristalinidade do material) foram calculados através do software do equipamento (*Pyris*) e estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Temperaturas de fusão e entalpia de fusão.

Amostra	Dia	T_m (°C)	ΔH_m (J·g ⁻¹)
$1 > \rho > 0,939$ (g·cm ⁻³)	1 a 7	121,98	23,05
	1	119,80	9,51
	4	120,72	9,17
	7	119,06	6,86
PEAD		130,21	197,26
$0,939 > \rho > 0,910$ (g·cm ⁻³)	1 a 7	121,46	17,19
	1	120,08	13,67
	4	119,60	14,23
	7	119,73	11,62
PEBD		123,18	95,69
$0,910 > \rho > 0,789$ (g·cm ⁻³)	1 a 7	156,17	33,61
	1	156,42	30,46
	4	156,39	25,80
	7	156,76	27,61
PP		162,60	101,92
$0,789 > \rho$ (g·cm ⁻³)	1 a 7	155,16	23,86
	1	156,89	22,35
	4	156,72	25,89
	7	156,22	27,19
Resíduo coletado	1 a 7	120,08	12,30
		154,60	18,73

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

O material separado com densidade acima de 1 g·cm⁻³ gerou curvas DSC com a presença de mais de um pico, conforme observado na Figura 4.14a, possibilitando a identificação da presença de PP (T_m de 154 °C, nos dias 1 e 4) e PEAD/PEBD (T_m de 120 °C, nos dias 4 e 7).

A temperatura de fusão do PEAD padrão foi de 130,21 °C, estando no intervalo de valores encontradas na literatura, que é de 130 a 141 °C, enquanto o valor para entalpia de fusão (197,26 J·g⁻¹) ficou abaixo do previsto na literatura, indicando um menor grau de

cristalinidade (CANEVAROLO, 2007). No material separado correspondente ao PEAD, as T_m dos picos indicam a presença de PEBD, PEAD e PP, conforme observado nas curvas expostas na Figura 4.14b e em dados presentes na Tabela 4.8. Supõe-se que o pico da T_m do PEBD deslocou o pico da T_m do PEAD, reduzindo a temperatura de fusão calculada pelo software, que foi de 120 °C, aproximadamente. A T_m para o PEBD pode variar de 83 a 130 °C, dependendo da cristalinidade do material (CANEVAROLO, 2007).

O PEBD padrão analisado apresentou T_m de 123,18 °C, valor esse dentro do que é encontrado na literatura (CANEVAROLO, 2007; MARK, 1999). A T_m calculada para os materiais separados (aproximadamente 120 °C) ficou abaixo da que foi calculada para o polímero padrão. As curvas DSC indicam a presença de mais de um composto no material separado correspondente ao PEBD. Podendo-se supor que existam frações de PP nos picos observados próximos a temperatura de 157 °C, como pode ser visualizado na Figura 4.14c.

O material padrão de PP analisado por DSC apresentou T_m de 162,06 °C, valor coerente ao que está sugerido na literatura (AMASH; ZUGENMAIER, 1997; CANDIAN; DIAS, 2009; CANEVAROLO, 2007; FEL et al., 2016; MARK, 1999). A forma do material analisado, se pó, filme ou grânulos, podem gerar T_m diferentes (CANEVAROLO, 2007). As curvas obtidas para os materiais separados correspondentes ao PP geraram uma T_m de 156 °C aproximadamente, sendo inferior ao material padrão, como pode ser observado na Figura 4.14d e na Tabela 4.8, aliado a isso observou-se a diminuição da cristalinidade, que pode ter ocorrido devido a presença de fibras de celulose em sua composição (MANO; MARTINS; MENDES, 2000; SPADETTI et al., 2017). Além disso, as curvas do material separado correspondentes ao PP apresentaram mais de um pico, apontando para a existência de contaminantes, como PEBD e PEAD.

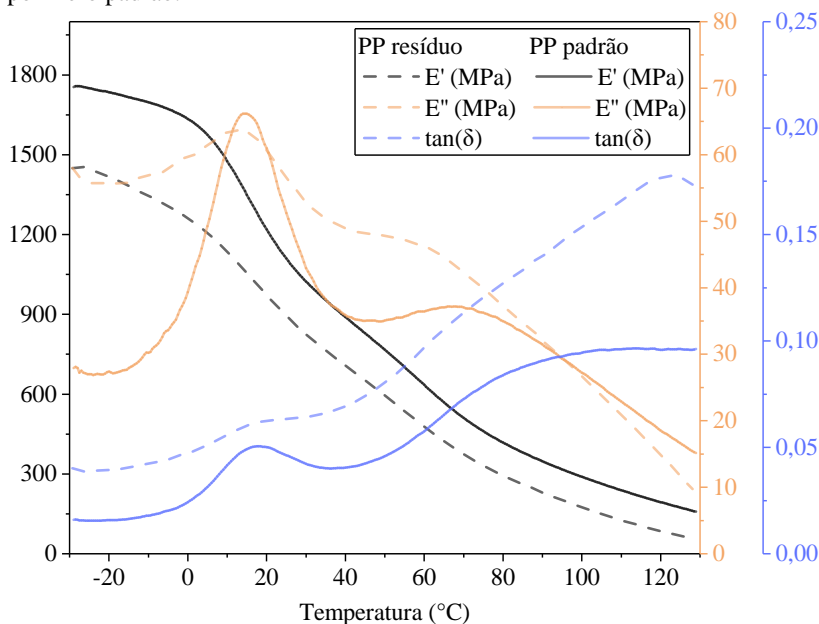
As curvas DSC para o material com densidade inferior a 0,789 g·cm⁻³ apresentaram três picos em cada, como pode ser observado na Figura 4.14e, o que indica a presença de frações de PEBD e PP.

Na Figura 4.14f são apresentadas as curvas para o resíduo e o seu material solubilizado (sem eliminação de histórico térmico). Nesse último havia resina adesiva, poliestireno e solvente que tornava a amostra amorfa, não sendo conclusiva a análise de DSC na faixa de temperatura empregada. Observou-se dois picos na curva que podem estar relacionados a evaporação de compostos voláteis, como o solvente. A curva DSC do resíduo apresentou dois picos expressivos, em 120,08 e 154,60 °C, correspondentes ao PEBD e PP, respectivamente.

4.4.4 Análise dinâmico-mecânica

Os materiais avaliados por DMA correspondem ao PP padrão e ao material separado da mistura dos dias 1 a 7 correspondentes ao PP. Na Figura 4.15 estão expostos o comportamento do módulo elástico (E'), módulo de dissipação viscosa (E'') e amortecimento mecânico ($\tan(\delta)$) para o material separado dos dias 1 a 7 e para o polímero padrão.

Figura 4.15 - Comportamento do módulo elástico, módulo de dissipação viscosa e amortecimento mecânico para o material separado dos dias 1 a 7 e para o polímero padrão.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

De acordo com os valores obtidos para E' , observa-se uma redução dessa propriedade no material reciclado em relação ao polímero padrão, o que pode ser explicado pela presença de material celulósico na amostra (SPADETTI et al., 2017), mas principalmente pela degradação que ocorreu durante o preparo do corpo de prova (ROSÁRIO et al., 2011).

A propriedade de E'' que indica a capacidade do material para dissipar energia, em geral sob a forma de rearranjos térmicos ou moleculares quando há deformação (LUYT et al., 2009) apresentou valor superior em relação ao polímero padrão. O valor referente a $\tan(\delta)$ também apresentou valores superiores no material reciclado em relação ao polímero padrão.

Os valores encontrados para temperatura de transição vítrea (T_g), representado pela propriedade α_a , calculado em função de $\tan(\delta)$, resultou em valores de 17,8 e 19,8 °C para o polímero padrão e reciclado, respectivamente, enquanto o valor reportado na literatura é de 5 °C (CANEVAROLO, 2007; LUCAS; SOARES; ELISABETH, 2001).

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que o método testado é eficiente na separação dos materiais plásticos presentes nas aparas de papel, uma vez que conseguiu-se obter frações relativamente puras para as faixas de densidades testadas.

A utilização do solvente natural para remover os resíduos de cola presente nas aparas plásticas mostrou-se eficaz, visto que as frações obtidas apresentaram um índice de contaminação insignificante. Removeu-se até 19 % de resina adesiva e outros materiais que solubilizaram.

Diante dos resultados de solubilização, pode-se sugerir que as condições adequadas de operação no aparato desenvolvido são 5 horas de agitação a 1400 rpm, com 5 % em massa de resíduo no meio aquoso e até 20 % em massa de água, com reúso do solvente numa temperatura de 23 °C.

A composição do material plástico apresentou variabilidade. O material de interesse separado apresentou frações mássicas de 6, 14 e 42 %, para o PEAD, PEBD e PP respectivamente.

As propriedades físicas, morfológicas e térmicas dos materiais separados foram caracterizadas por meio de análises, donde concluiu-se que os materiais correspondentes ao PEAD, PEBD e PP possuem propriedades similares aos respectivos polímeros padrões.

O método de separação por densidade proporciona uma fração praticamente pura de PP, que significa em média 42 % da massa das aparas plásticas. Esse valor indica uma possível viabilidade econômica do processo, visto a demanda e o valor de mercado do PP.

Uma análise preliminar mostra que, para uma indústria de papel e celulose, que utiliza a reciclagem de aparas similares as analisadas nesse trabalho, teria que implantar um processo com poucos equipamentos a fim de viabilizar a separação realizada nesse estudo. Assim, é possível que o investimento requerido seja amortizado em um período de tempo curto.

Pode-se indicar também que, a implantação desse tipo de processo, ou seja, dissolução de cola com solvente natural e reciclagem dos materiais tem, atualmente, um apelo importante na sociedade e que a reciclagem dos materiais plásticos estudados, representa uma grande contribuição para a sustentabilidade de indústrias de papel reciclado.

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Como proposta para trabalhos futuros sugere-se: consolidar o método de remoção de resina adesiva com recuperação do solvente, melhorar a qualidade do material obtido aplicando/combinando técnicas mais avançadas de separação - flotação por ar dissolvido, separação por densidade magnética e solubilização seletiva, como também utilizar outras técnicas de caracterização - Imagem Hiperespectral (HSI). Por conseguinte, a realização da análise econômica, análise de ciclo de vida e ampliação de escala.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 10004, 2004. **Resíduos Sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT NBR 13230, 2008. **Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis - Identificação e simbologia**. São Paulo, 2008.

ABNT NBR 15792, 2010. **Embalagem - Índice de reciclagem - Definições e método de cálculo**. São Paulo, 2010.

ABOULKAS, A.; EL HARFI, K.; EL BOUADILI, A. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1363–1369, 2010.

ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2015**. p. 92, 2016.

ACHILIAS, D. S. et al. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 536–542, 2007.

ACHILIAS, D. S. et al. Chemical recycling of polymers from waste electric and electronic equipment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 1, p. 212–221, 2009.

AL-SALEM, S. M. et al. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). **Journal of Environmental Management**, v. 197, n. 1408, p. 177–198, 2017.

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

AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 1, p. 103–129, 2010.

AMARAL, G. et al. **Guia ambiental da indústria de transformação e reciclagem de materiais plásticos**. 1^a. ed. São Paulo: CETESB: SINDIPLAST, 2011.

AMASH, A.; ZUGENMAIER, P. Thermal and dynamic mechanical investigations on fiber-reinforced polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, n. 9, p. 1143–1154, 1997.

ASHTON, E. G. et al. Recycling polymeric multi-material products through micronization. **Journal of Cleaner Production**, v. 116, p. 268–278, 2015.

ASTM D 3418, 2010. **Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers By Differential Scanning Calorimetry**. USA, 2003.

ASTM D 5033, 2000. **Standard Guide for Development of ASTM Standards Relating to Recycling and Use of Recycled Plastics**. USA, 2000.

ASTM E 1356, 2003. **Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry**. USA, 2003.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. Sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 4, p. 648–656, 2006.

BAJRACHARYA, R. M. et al. Characterisation of recycled mixed plastic solid wastes: Coupon and full-scale investigation. **Waste Management**, v. 48, p. 72–80, 2016.

BAKKER, E. J.; REM, P. C.; FRAUNHOLCZ, N. Upgrading mixed polyolefin waste with magnetic density separation. **Waste Management**, v. 29, n. 5, p. 1712–1717, 2009.

BERINS, Michael L. **Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry**. 5th ed. Springer Science & Business. USA, 2002.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**. p. 20, s. 1, 03 ago. Brasília, 2010.

CANDIAN, L. M.; DIAS, A. A. Estudo do Polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estrutural. **Caderno de Engenharia de Estruturas**, v.11, n. 1809–5860, p. 1–16, 2009.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007.

CANEVAROLO. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª edição ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2006.

CARVALHO, G. M. X. et al. Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno. **Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 98–103, 2007.

CEMPRE. **Compromisso Empresarial para Reciclagem**. Disponível em: <<http://cempre.org.br/ciclossoft/id/8>>. Acesso em: 20 agosto 2017.

CETESB. **Acetato de Etila**. Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ACETATO DE ETILA>. Acesso em: 20 de agosto de 2017.

COLLARD, M.; TEYCHENÉ, B.; LEMÉE, L. Improved quantitative analysis of molecular constituents of wastewater sludge pellets using double-shot thermochemolysis-GCMS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 114, p. 265–272, 2015.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. DE. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2003.

DIKOBÉ, D.; LUYT, A. Investigation of the morphology and properties of the polypropylene/low-density polyethylene/wood powder and the maleic anhydride grafted polypropylene/low-density polyethylene/wood powder polymer blend composites. **Journal of Composite Materials**, v. 51, n. 14, p. 2045-2059, 2017.

ESPÍNDOLA, L. C. **Reciclagem de Plásticos Pós-Consumo Misturados não Reaproveitados Pelos Centros de Triagem de Porto Alegre**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2004.

FEL, E. et al. Comparative study of gamma-irradiated PP and PE polyolefins part 2: Properties of PP/PE blends obtained by reactive processing with radicals obtained by high shear or gamma-irradiation. **Polymer (United Kingdom)**, v. 82, p. 217–227, 2016.

FRIED, Joel R. **Polymer Science and Technology**. New Jersey, USA: Prentice Hall PTR, 1995.

GU, L.; OZBAKKALOGLU, T. Use of recycled plastics in concrete: A critical review. **Waste Management**, v. 51, p. 19–42, 2016.

GUNEY, A. et al. Investigation of thermal treatment on selective separation of post consumer plastics prior to froth flotation. **Waste Management**, v. 33, n. 9, p. 1795–1799, 2013.

HADI, A. J.; NAJMULDEEN, G. F.; AHMED, I. Polyolefins Waste Materials Reconditioning Using Dissolution/Reprecipitation Method. **APCBEE Procedia**, v. 3, p. 281–286, 2012.

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos da Física: Mecânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

HANSEN, C. M. **Hansen solubility parameters: a user's handbook**. 2ª ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

HU, B. et al. Recycling-oriented characterization of polyolefin packaging waste. **Waste Management**, v. 33, n. 3, p. 574–584, mar. 2013.

HU, B. **Magnetic Density Separation of Polyolefin Wastes**. Tese (Doutorado). Delft University of Technology, Delft. 2014.

KAMPOURIS, E. M.; PAPASPYRIDES, C. D.; LEKAKOU, C. N. A model recovery process for scrap polystyrene foam by means of solvent systems. **Conservation and Recycling**, v. 10, n. 4, p. 315–319, 1987.

KUPTSOV, A. H.; ZHIZHIN, G. N. **Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers**. Netherlands: Elsevier, 1998.

LOULTCHEVA, M. K. et al. Recycling of high density polyethylene containers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 57, n. 1, p. 77–81, 1997.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; ELISABETH, M. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

LUCIANI, V. et al. Upgrading of PVC rich wastes by magnetic density separation and hyperspectral imaging quality control. **Waste Management**, v. 45, p. 118–125, 2015.

LUYT, A. S. et al. Morphology, mechanical and thermal properties of composites of polypropylene and nanostructured wollastonite filler. **Polymer testing**, v. 28, n. 3, p. 348-356, 2009.

MAIO, F. DI et al. The W2Plastics Project: Exploring the Limits of Polymer Separation. **The Open Waste Management Journal**, v. 3, n. 1, p. 90–98, 2010.

MANO, E. B.; MARTINS, A. F.; MENDES, L. C. Thermal Analysis Applied To Discarded Car. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 59, p. 425–432, 2000.

MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. New York: Oxford University Press, 1999.

MATSUZAWA, Y. et al. Evaluation of char fuel ratio in municipal pyrolysis waste. **Fuel**, v. 83, n. 11, p. 1675–1687, 2004.

MERAN, C.; OZTURK, O.; YUKSEL, M. Examination of the possibility of recycling and utilizing recycled polyethylene and polypropylene. **Materials and Design**, v. 29, n. 3, p. 701–705, 2008.

MILANEZ, B.; MASSUKADO, L. M. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos**. Brasília: IPEA, 2012.

MITRA, S. et al. Chemical degradation of crosslinked ethylene-propylene-diene rubber in an acidic environment. Part I. Effect on accelerated sulphur crosslinks. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 1, p. 69–80, 2006.

NCBI. **PubChem Compound Database**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8857>>. Acesso em: 18 de agosto de 2017.

NOGUEIRA, L. M. et al. Avaliação da aplicabilidade de técnicas MIC/FT-IR/DSC para a caracterização de filmes multicamadas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 158–165, 2007.

OKUDA, T. et al. Separation of Polyvinyl Chloride from Plastic Mixture by Froth Flotation after Surface Modification with Ozone. **Ozone: Science & Engineering**, v. 29, n. 5, p. 373–377, 2007.

PAPANU, J. S. et al. Dissolution of Thin Poly(Methyl Methacrylate) Films in Ketones, Binary Ketone Alcohol Mixtures, and Hydroxy Ketones. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 136, n. 10, p. 3077–3083, 1989.

PAPASPYRIDES, C. D.; POULAKIS, J. G.; VARELIDES, P. C. A model recycling process for low density polyethylene. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 12, n. 3–4, p. 177–184, 1994.

PAPPA, G. et al. The selective dissolution/precipitation technique for polymer recycling: A pilot unit application. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 34, n. 1, p. 33–44, 2001.

PLASTICS EUROPE. **World Plastics Production**. 2017. Disponível em: <<http://www.plasticseurope.org/>>. Acesso em: 26 de julho de 2017.

PLASTICS EUROPE. **Plastics - the facts 2014/2015: An analysis of European plastics production, demand and waste data** **PlasticsEurope**. 2015. Disponível em: <http://issuu.com/plasticseuropeebook/docs/final_plastics_the_facts_2014_19122> Acesso em: 07 de outubro de 2016.

POULAKIS, J. G.; PAPASPYRIDES, C. D. Recycling of polypropylene by the dissolution/reprecipitation technique: I. A model

study. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 20, n. 1, p. 31–41, 1997.

POULAKIS, J. G.; PAPASPYRIDES, C. D. The Dissolution Reprecipitation Technique Applied on High-Density Polyethylene .1. Model Recycling Experiments. **Advances in Polymer Technology**, v. 14, p. 237–242, 1995.

ROSÁRIO, F. et al. Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 90-97, 2011.

SADAT-SHOJAI, M.; BAKHSHANDEH, G. R. Recycling of PVC wastes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 4, p. 404–415, 2011.

SALEEM, J.; ADIL RIAZ, M.; GORDON, M. Oil sorbents from plastic wastes and polymers: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 341, p. 424–437, nov. 2018.

SANTOS, L. **Avaliação da Eficiência da Separação de Plásticos de Resíduos Sólidos Urbanos por Métodos de Dissolução Selectiva**. Tese de mestrado (Escola de Engenharia) – Universidade do Minho. 2009.

SCHLISCHTING, R. **Influência da adição de Poliestireno no processo de polimerização do Estireno em Suspensão**. Dissertação (Programa de pós-graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. 2003.

SERRANTI, S. et al. An innovative recycling process to obtain pure polyethylene and polypropylene from household waste. **Waste Management**, v. 35, p. 12–20, 2015.

SHEN, H.; FORSSBERG, E.; PUGH, R. J. Selective flotation separation of plastics by particle control. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 33, n. 1, p. 37–50, 2001.

SILVA, S. A. D. **Estudo do comportamento reológico dos adesivos hot melt PSA e sua relação com a composição e as propriedades adesivas**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia

Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2008.

SPADETTI, C. et al. Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de Polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose. **Polímeros**, v. 27, p. 84–90, 2017.

SPINACE, M. A. DA S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova [online]**, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.

SUBRAMANIAN, P. Plastics recycling and waste management in the US. Resources, **Conservation and Recycling**, v. 28, n. 3–4, p. 253–263, 2000.

TURKU, I. et al. Characterization of plastic blends made from mixed plastics waste of different sources. **Waste Management & Research**, v. 35, n. 2, p. 200–206, 2017.

WANG, C. Q.; WANG, H.; LIU, Y. N. Separation of polyethylene terephthalate from municipal waste plastics by froth flotation for recycling industry. **Waste Management**, v. 35, p. 42–47, 2015.

WANG, C. QING et al. Boiling treatment of ABS and PS plastics for flotation separation. **Waste Management**, v. 34, n. 7, p. 1206–1210, 2014.

WANG, C. QING et al. Flotation separation of waste plastics for recycling—A review. **Waste Management**, v. 41, p. 28–38, 2015.

WANG, H. et al. Application of dissolved air flotation on separation of waste plastics ABS and PS. **Waste Management**, v. 32, n. 7, p. 1297–1305, 2012.

WASSERMANN, A. I. **Processamento e Características Mecânicas de Resíduos Plásticos Misturados**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2006.

ZHOU, H. et al. Interactions of municipal solid waste components during pyrolysis: A TG-FTIR study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 19–25, 2014.