

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO PET (POLI TEREFTALATO DE ETILENO)
PARA BENEFICIAMENTO NA RECICLAGEM**

Anie Karina da Rosa Oliveira

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO PET (POLI TEREFTALATO DE ETILENO)
PARA BENEFICIAMENTO NA RECICLAGEM**

Anie Karina da Rosa Oliveira

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2011

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^a. Dra. Ruth Marlene
Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Dr. Ademir Zatera - UCS

Dr. Luis Alberto Dos Santos - UFRGS

Dra. Bianca Rabello da Silva - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Stronhaecker
Coordenador do PPGEM

“ Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida e viver com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, pois o mundo pertence a quem se atreve...E a vida é muito para ser insignificante.”

DEDICATÓRIA

A minha família, pelo incentivo e
por estarem sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

A todos que participaram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Agradeço a professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana pela dedicação e orientação deste trabalho.

Aos bolsistas Paula Cristina Dartora, Vinícius Cabreira, Carlos Henrique M. Beraldo e Érica Christ Petterle que me ajudaram a fazer as análises e a cortar muitas garrafas de PET e blisters de remédios.

Ao LAPOL pela utilização de seus laboratórios, equipamentos e reagentes para o tratamento termoquímico das amostras, os ensaios de densidade, viscosidade intrínseca, método de Pohl, flotação, DSC e TGA.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (Lacer) da UFRGS e a Professora Anellise Alves pelo empréstimo do Goniômetro para a realização do ensaio de ângulo de contato e tensão superficial.

À Faccat (Faculdades de Taquara) por ceder seus laboratórios para a realização dos ensaios de identificação da densidade.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) pelo auxílio na utilização do microscópio eletrônico para a realização dos ensaios de microscopia.

Ao laboratório CERTBIO da UFCG e às minhas amigas Katylaine Almeida e Rita Leal Alves pelos ensaios de FTIR-ATR.

À Sr. Nívea e a colega Larissa que tantas garrafas pós-consumo coletaram para serem utilizadas nessa pesquisa.

Às minhas grandes amigas desde a graduação Vanda Ribeiro e Caroline Freitag, que sempre estão ao meu lado incentivando e ajudando, seja quando preciso de um socorro na formatação de um trabalho ou no entendimento de alguma teoria.

Aos amigos do peito que estiveram e estão sempre comigo em todas as horas, e que sempre respeitaram minha ausência em função de minha pesquisa e mesmo assim sempre me deram o maior apoio.

À minha Mãe, aos meus Irmãos, minha Cunhada, meus Sobrinhos e a meus tios Silvio e Carmen, por todo o apoio incondicional, por todo o incentivo e por estarem sempre do meu lado.

TRABALHOS PUBLICADOS

- OLIVEIRA, Anie Karina da Rosa; BERALDO, Carlos Henrique Michelin; SANTANA, Ruth Marlene Campomanes. **Reciclaje de PET: Evaluación de la eficiencia de separación del contaminante PVC**. ECIPERU-Revista del Encuentro Científico Del Perú. V. 8, N. 1, p. 8-14, Enero de 2011. ISSN 1813-0194. Versão digital publicada 02/07/2011 no site: <http://www.encuentrocientificointernacional.org/revista/index.html>
- OLIVEIRA, A. K. R., PETERLE, E. C., SANTANA, R. M. C. Avaliação da degradação do PET submetido a diferentes tratamentos termoquímicos. In: **11 Congresso Brasileiro de Polímeros, 11 CBPol**, 2011, Campos do Jordão-Brasil, 2011, (trabalho completo).
- OLIVEIRA, A. K. R., PETERLE, E. C., SANTANA, R. M. C. Influência do tipo de agente tensoativo na eficiência da separação por flotação de PVC e PET. In: **11 Congresso Brasileiro de Polímeros, 11 CBPol**, 2011, Campos do Jordão-Brasil, 2011, (trabalho completo).
- OLIVEIRA, A. K. R., BERALDO, C.H.M., PETERLE, E. C., SANTANA, R. M. C. Avaliação do tratamento químico na eficiência de remoção do adesivo dos rótulos nas garrafas PET. In: **11 Congresso Brasileiro de Polímeros, 11 CBPol**, 2011, Campos do Jordão-Brasil, 2011, (trabalho completo).
- OLIVEIRA, A. K. R., BERALDO, C.H.M., SANTANA, R. M. C. Morphology and surface energy of PET post-consumer after the chemical treatment In: **27th-Polymer Processing Society - 27 PPS**, Marrakech-Marrocos, 2011(trabalho completo). v.1. p.1 – 7.
- OLIVEIRA, A. K. R., DARTORA, P. C., SANTANA, R. M. C., BUBCZ, E. N. Beneficiously of recycled PET: influence of the modification of PET and PVC In: 26th Annual Meeting of the Polymer Processing Society PPS-26, 2010, Banf-Canadá. **26th Polymer Processing Society PPS-26**, 2010(trabalho completo).
- OLIVEIRA, A. K. R., DARTORA, P. C., SANTANA, R. M. C. Cleanness treatment of remotion of adhesive label on PET surface In: **XII International Macromolecular Colloquium -IMC 2010; 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites ISNAPOL 2010**, 2010, Gramado-Brasil, (trabalho completo). v.1. p.1269 – 1273
- OLIVEIRA, A. K. R., DARTORA, P. C., SANTANA, R. M. C. Efeito do tratamento químico na superfície do PET In: **19 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 19 CBCiMat**, Campos do Jordão- Brasil, 2010 (trabalho completo). p.8320 – 8327.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 RESÍDUOS POLIMÉRICOS	6
3.2 RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIMÉRICOS	9
3.2.1 Coleta e separação	9
3.2.2 Reciclagem	11
3.2.3 Uso de PET reciclado em contato com alimentos	12
3.3 PET (POLI(TEREFTALATO DE ETILENO))	13
3.4 PVC (POLICLORETO DE VINILA)	17
3.5 TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO PET/PVC	19
3.5.1 Separação manual	20
3.5.2 Separação por fluorescência de raios X	21
3.5.3 Separação tribo eletrostática ou por polarização	22
3.5.4 Separação por flotação	24
3.5.4.1 Fatores que propiciam a degradação do PET em sistemas de flotação	26
3.5.4.2 Energia de superfície	27
3.5.4.3 Ângulo de contato	28
4. EXPERIMENTAL	30
4.1 MATERIAIS	30

4.2	METODOLOGIA	30
4.2.1	Seleção e preparação das amostras	30
4.2.2	Tratamento termoquímico.....	33
4.3	CARACTERIZAÇÃO	35
4.3.1	Ensaio físicos.....	35
4.3.1.1	Determinação da densidade	35
4.3.1.2	Determinação do ângulo de contato	36
4.3.1.3	Determinação da energia superficial.....	36
4.3.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
4.3.1.5	Determinação da eficiência de separação através do método de flotação	37
4.3.2	Ensaio químicos.....	37
4.3.2.1	Determinação dos grupos de COOH pelo método de Pohl.....	37
4.3.2.2	FTIR-ATR.....	38
4.3.3	Ensaio reológico	38
4.3.3.1	Determinação da viscosidade intrínseca.....	38
4.3.4	Ensaio térmicos	38
4.3.4.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	38
4.3.4.2	TGA.....	39
5.	RESULTADOS DISCUSSÃO.....	40
5.1	PROPRIEDADES FÍSICAS.....	40
5.1.1	Densidade	40
5.1.2	Propriedades de superfície.....	42
5.1.2.1	Ângulo de contato	42
5.1.2.2	Energia de superfície	49

5.1.2.3	Ensaio de Flotação.....	52
5.1.2.4	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	55
5.1.3	Estudo da degradação.....	59
5.1.3.1	Viscosidade intrínseca	59
5.1.3.2	Índice de carboxila	62
5.1.3.3	FTIR-ATR.....	64
5.1.4	Análises térmicas.....	68
5.1.4.1	DSC	68
5.1.4.2	TGA.....	69
6.	CONCLUSÃO	70
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
8.	BIBLIOGRAFIA	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Consumo de materiais termoplásticos no Brasil nos últimos anos [16].....	7
Figura 2: Consumo aproximado de resinas termoplásticas em 2010 [16].....	7
Figura 3: Consumo per capita de transformados plásticos em kg/habitante [16].....	8
Figura 4: Simbologia para materiais poliméricos [21].....	10
Figura 5: Estrutura molecular do PET [12].	14
Figura 6: Principais aplicações das resinas de PET [26].....	15
Figura 7: Estrutura química do PVC. [Fonte: Site Instituto do PVC, 2011].....	18
Figura 8: Utilização do PVC no Brasil. [42].	18
Figura 9: Diagrama esquemático que um separador tribo eletrostático [55]	22
Figura 10: Esquema de separação de polímeros por diferença de densidade, modificado por Oliveira, A. [16].	25
Figura 11: Ângulo de contato entre uma gota de um líquido e uma superfície sólida [].	28
Figura 12: Garrafas de PET pós-consumo.....	31
Figura 13: PET cortado para os ensaios (a) <i>flakes</i> de 10x10mm e (b) <i>flakes</i> de 3x4mm.	31
Figura 14: <i>Blisters</i> de remédios.....	32
Figura 15: Fluxograma da pesquisa.....	33
Figura 16: Dispositivo de PVC utilizado nos banhos das amostras de PET para os ensaios de ângulo de contato e tensão superficial, (a) amostra e dispositivo aberto, (b) amostra e dispositivo fechado e (c) dispositivo montado com a amostra em seu interior.	35
Figura 17: Gota de água sobre substrato polimérico tratados com solução de NaOH 1%, a 25°C e tempo de banho de: (a) PVC-10 min; (b) PET-10 min; (c) PVC-30 min; e (d) PET-30min.	43

Figura 18: Gota de água sobre substrato polimérico tratado com solução de NaOH 4%, a 80 °C e tempo de banho de: (a) PVC, 30 min; (b) PET 30 min.....	44
Figura 19: Ângulo de contato das amostras tratadas à temperatura de 25°C e secagem de 3 horas, (a) NaOH e (b) DT	45
Figura 20: Ângulo de contato das amostras tratadas à temperatura de 25°C e secagem de 24 horas, (a) NaOH e (b) DT.....	46
Figura 21: Ângulo de contato das amostras tratadas à temperatura de 60°C e secagem de 3 horas, (a) NaOH e (b) DT.	47
Figura 22: Ângulo de contato das amostras tratadas à temperatura de 60°C e secagem de 24 horas, (a) NaOH e (b) DT.....	48
Figura 23: Flakes de PET e PVC após ensaio de flotação em (a) água e (b) solução de MIBC, 0,5%.	53
Figura 24: Eficiência da separação do PVC em misturas com PET e tratadas com solução de NaOH.....	54
Figura 25: Eficiência da separação do PVC em misturas com PET e tratadas com solução de DT.	55
Figura 26: PET tratado com (a) DT esquerda; (b) NaOH direita.	56
Figura 27: PET tratado com (a) sem tratamento (b) DQ esquerda; (c) NaOH direita.	57
Figura 28: PVC tratado com (a)DQ esquerda; (b) NaOH direita.	58
Figura 29: Concentração do índice de carboxilas de amostras de PET com secagem de 3h e temperatura do banho de 25°C.	63
Figura 30: Concentração do índice de carboxilas de amostras de PET com secagem de 3h e temperatura do banho de 60°C.	63
Figura 31: Concentração do índice de carboxilas de amostras de PET com secagem de 24h e temperatura do banho de 25°C	63
Figura 32: Concentração do índice de carboxilas de amostras de PET com secagem de 24h e temperatura do banho de 60°C	64

Figura 33: FTIR-ATR das amostras de PET tratadas com temperatura de lavagem de 25°C, tempo de lavagem 10min e tempo de secagem 3h, (a) DQ e NaOH 1% e (b) DQ e NaOH 4%.....66

Figura 34: FTIR-ATR das amostras de PET tratadas com temperatura de lavagem de 60°C, tempo de lavagem 30min e tempo de secagem 24h, (a) DQ e NaOH 1% e (b) DQ e NaOH 4%.....67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Características do PET [12].....	14
Tabela 2: Características do PVC [12].	17
Tabela 3: Propriedades tribo eletrostáticas dos polímeros. [56].....	23
Tabela 4: Materiais utilizados.....	30
Tabela 5: Condições de tratamento termoquímico das amostras.	34
Tabela 6: Resultados da densidade das amostras lavadas a temperatura de 25°C. 41	
Tabela 7: Resultados da densidade das amostras lavadas a temperatura de 60°C. 42	
Tabela 8 : Energia de superfície da componente polar, dispersa e total do PET tratado com temperatura de 25°C.	49
Tabela 9: Energia de superfície da componente polar, dispersa e total do PVC tratado com temperatura de 25°C.	50
Tabela 10: Energia de superfície da componente polar, dispersa e total do PET tratado com temperatura de 60°C.	51
Tabela 11: Energia de superfície da componente polar, dispersa e total do PVC tratado com temperatura de 60°C.	52
Tabela 12: Viscosidade intrínseca das amostras lavadas com temperatura de 25°C.	60
Tabela 13: Viscosidade intrínseca das amostras lavadas com temperatura de 60°C.	61
Tabela 14: Resultados da análise de DSC, concentração de 4%, tempo de banho de 60min, temperatura de 60°C e tempo de secagem de 24h.	68
Tabela 15: Resultados da análise de TGA das amostras de PET tratados termoquimicamente e secos a temperatura e tempo de 60°C e 24h respectivamente.	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABIPET	Associação Brasileira da Indústria do PET
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABS	Acrilonitrila butadeino estireno
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
CEMPRE	Compromisso Empresarial com a reciclagem
CH ₂ I ₂	Diiodo metano
Cl	Cloro
COOH	Carboxila
CO ₂	Dióxido de carbono
DT	Detergente
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EDC	1,2-dicloroetano
EG	Etileno glicol
EVA	Copolímero de etileno vinil acetato
FDA	Food and Drug Administration
FTIR-ATR	Infrared spectroscopy – attenuade total reflectance
HCl	Ácido clorídrico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MCV	Monômero de cloreto de vinila
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

MIBC	Metil iso-butyl carbinol
NaOH	Hidróxido de sódio
OH	Hidroxila
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
TPA	Ácido tereftálico

SIMBOLOGIA

θ	Ângulo de contato
γ_p	Tensão superficial da componente polar
γ_d	Tensão superficial da componente dispersa
γ_t	Tensão superficial total
ρ	Densidade
%C	Percentual de cristalinidade
ΔH_{f_a}	Calor de fusão da amostra em estudo
$\Delta H_{f_{100\%}}$	Calor de fusão do mesmo polímero com 100% de cristalinidade

RESUMO

Nos últimos anos, o crescente consumo de materiais poliméricos, e por conseqüência a grande quantidade de resíduos gerados tem aumentado a necessidade de reciclagem desses materiais descartados. Tendo em vista a problemática da elevada variedade de polímeros pós-consumo e a dificuldade na separação de mistura destes, neste trabalho foi estudada a separação do PVC de misturas pós-consumo de PET e PVC, já que este é um polímero indesejado na indústria de reciclagem de PET, pela técnica de flotação, com prévio tratamento superficial. Para avaliar a melhor eficiência de separação, amostras de PET e PVC foram submetidas a diversos tratamentos termoquímicos com soluções de NaOH e de detergente (DT) nas concentrações de 1, 2 e 4%, em temperatura de 25 e 60°C e tempo de lavagem de 10, 20 e 30min. Após as lavagens, as amostras foram enxaguadas em água e submetidas à secagem em estufa com circulação de ar por períodos de 3 e 24h. As amostras foram caracterizadas por ensaios físicos (densidade, ângulo de contato, energia de superfície, MEV e flotação); reológicos (viscosidade intrínseca); químicos (método de Pohl e FTIR-ATR); e ensaios térmicos (DSC e TGA). No ensaio de flotação foi utilizado metil iso-butil carbinol (MIBC) como agente tensoativo, cuja concentração usada foi de 0,15% e pH 9,0. Os resultados do ensaio de flotação indicaram que as amostras tratadas com NaOH apresentaram maior eficiência de separação do PVC. Nos demais ensaios, os resultados comprovaram que a melhor eficiência na modificação da tensão superficial ocorreu nas amostras tratadas com as soluções de NaOH do que nas amostras tratadas com DT. As amostras tratadas com DT também tiveram modificação da tensão superficial, porém não foi tão eficiente quanto a das amostras tratadas com NaOH. Também foi possível comprovar que mesmo com a alteração da tensão superficial, não ocorreram grandes alterações na densidade e viscosidade do polímero reciclado. Com a finalização deste trabalho, foi possível observar que os melhores resultados de modificação superficial do PET ocorreram quando ele foi tratado com as soluções de NaOH, e que quando a solução é de baixa concentração, a temperatura de lavagem controlada e maior tempo de secagem, não ocorrem grandes perdas nas propriedades físicas, químicas e reológicas do PET.

ABSTRACT

In recent years, the increasing use of polymeric materials, and hence the large amount of waste generated has increased the need for recycling of discarded materials. Given the variety of problems post-consumer polymers and the difficulty in to separate the mixture of these, in this work the separation of PVC in mixtures of post-consumer PET and PVC, already that it is an unwanted polymer in the recycling industry PET, by flotation technique, with prior surface treatment. To evaluate the best separation efficiency, PET and PVC sample were subjected to various thermal-chemical treatments, in NaOH and detergent (DT) solutions, at concentrations of 1, 2 and 4% wt at temperatures of 25 and 60 ° C, and washing time of 10, 20 and 30 minutes. After washes, samples were rinsed in water and dried in an oven with air circulation for periods of 3 and 24 h. The samples were characterized by physical tests (density, contact angle, surface energy, SEM and flotation), rheological (intrinsic viscosity), chemical (method of Pohl and ATR-FTIR) and thermal (DSC and TGA). In the flotation test was used methyl isobutyl carbinol (MIBC) as surfactant, whose concentration used was of 0.15% and pH 9.0. Results of the flotation test indicated that the samples treated with NaOH had higher separation efficiency of PVC. Results showed that the best efficiency of modification of the surfacial tension occurred in the samples treated with NaOH solutions when compared with samples treated with DT. Samples were also treated with DT modification of surface tension, but it was not as efficient as that of samples treated with NaOH. It was also possible to prove that even with the change of surface tension, there were no major changes in the density and viscosity of the polymer recycled. With the completion of this work, it was observed that the best results for surface modification of PET occurred when it was treated with NaOH solutions, and when the solution was of low concentration, washing temperature controlled and an increase of the drying time, any losses in physical, chemical and rheological properties of PET were observed.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial que vem ocorrendo nos últimos séculos, tem melhorado a qualidade de vida da população mundial como um todo, por conseqüência, aumentado a expectativa de vida das pessoas. Dentre os diversos materiais que tem caminhado junto com a revolução industrial estão os polímeros. Atualmente eles são utilizados desde as mais simples embalagens até como materiais de engenharia, passando a ter fundamental importância no dia-a-dia da humanidade [1].

Vários são os polímeros utilizados em nosso dia-a-dia, tais como PEBD (polietileno de baixa densidade), PEAD (polietileno de alta densidade), PS (poliestireno), PP (polipropileno), PVC (poli(cloreto de vinila)), PET (poli(tereftalato de etileno)) entre outros. Dentre estes, um dos mais utilizados é o PET, ele é empregado principalmente na produção de garrafas para bebidas carbonatadas, sucos, água, óleos comestíveis, alimentos, cosméticos, produtos de higiene e limpeza entre outros. A elevada utilização do PET ocorre em função de suas propriedades físicas e químicas, tais como elevada resistência mecânica (impacto), leveza, transparência, resistência a agentes agressivos, sistema de fechamento que assegura higiene total e também evita o desperdício do produto (no caso das garrafas de refrigerante e sucos), possui ainda excelente barreira contra odores, e o que é mais importante, é um polímero 100% reciclável [2, 6]. Todas essas vantagens têm contribuído para elevar a utilização do uso de embalagens PET.

Por outro lado, dentre as conseqüências causadas por essa explosão do alto consumo de produtos descartáveis está a elevada geração de resíduos municipais com longo tempo de decomposição. Dentre os resíduos sólidos, os plásticos, metais e cerâmicas (vidro) são os que levam mais tempo para se degradarem, elevando assim o volume de resíduos nos lixões e diminuindo o tempo de vida útil dos aterros.

A preocupação com o meio ambiente e com o futuro do planeta tem levado uma parcela cada vez maior de pessoas e governantes a se preocuparem com a reciclagem e reaproveitamento dos resíduos pós-consumo, assim como empresas a

investirem em mecanismos que viabilizem o recolhimento, reprocessamento e reciclagem dos materiais poliméricos pós-consumo e dos produtos produzidos com o material reciclado. Logística reversa é o nome dado a esse conjunto de mecanismos, ela não considera apenas a administração da produção e entrega do produto, mas também o retorno do mesmo após o descarte. As atividades relacionadas aos chamados itens de “movimentação para trás” na cadeia de suprimentos e ações relacionadas à redução de resíduos e custos [3, 4, 5]. Diversas são as iniciativas que fazem parte desse contexto, dentre elas estão: o retorno de embalagens e resíduos para fornecedores e posterior reaproveitamento; recolhimento de embalagens pós-consumo junto aos consumidores finais, para reaproveitamento ou reciclagem; e a devolução de produtos defeituosos ao fabricante para conserto e posterior retorno ao consumidor. Pode-se dizer que essa não é a logística tradicional, a qual vai da produção a entrega do produto final, e sim uma logística voltada para estratégias que envolvam o retorno dos materiais descartados pós-consumo para um destino adequado ao que está sendo descartado, e na maioria dos casos, realizarem a reciclagem desse material [3,4].

Conforme dados do CEMPRE (Compromisso Empresarial com a Reciclagem) no ano de 2009 foram produzidas 471.000 toneladas de resina PET para embalagens no Brasil. No mesmo ano, aproximadamente 55,6% das embalagens pós-consumo foram recicladas, ou seja, 262.000 toneladas. No Brasil, a maioria das embalagens de PET é recuperada por: catadores e cooperativas, coleta seletiva e fábricas, sendo que desses quem mais contribui para a coleta são os catadores, os quais na maioria das vezes sobrevivem com a renda vinda desse trabalho [6,7]. De acordo com o último senso de reciclagem de PET realizado pela ABIPET (Associação Brasileira da Indústria do PET) correspondente aos anos de 2009/2010 o crescimento na reciclagem foi de 3,6% em relação ao ano de 2008. Sabe-se que o grande problema decorrente do alto consumo de embalagens poliméricas é o curto tempo de vida útil, ou seja, a maioria dessas embalagens são imediatamente descartadas após o consumo do produto armazenado na mesma [8]. Esse descarte nem sempre é realizado da forma correta, na maioria das vezes essas embalagens vão parar em aterros sanitários, causando inúmeros problemas relacionados ao impacto ambiental decorrente desse descarte incorreto [9].

Outro problema causado pelo descarte incorreto das embalagens PET é a contaminação dessas com outros resíduos (orgânicos, inorgânicos e ainda outros tipos de polímeros), o que dificulta a reciclagem e eleva o custo da mesma, ou até mesmo contribuem para a degradação do material, pois o PET precisa ser separado desses contaminantes para posterior reciclagem [10]. A descontaminação se torna mais problemática quando o PET pós-consumo está contaminado com resíduos de PVC; pois a semelhança da densidade entre esses dois polímeros dificulta a separação, principalmente em cooperativas e pequenas indústrias, as quais utilizam normalmente o método de separação por flotação em água por diferença de densidades de diversos tipos de polímeros.

Em relação ao PET e o PVC, além da semelhança de suas densidades (1,32 a 1,39 g/cm³), também apresentam aparência visual similar [11]. Quando esses resíduos são colocados no tanque de flotação ambos afundam, impossibilitando a separação. Essa contaminação cruzada, gera uma série de problemas com o material reciclado e por conseqüência a diminuição de suas propriedades físicas e químicas, no caso do PET contaminado, irá causar manchas escuras quando este for reprocessado, visível em chapas transparentes ou a quebra dos fios no caso da produção de fibras. Ainda existe outro problema adicional relacionado à degradação do PVC devido à elevada temperatura de processamento do PET, o PVC presente como contaminante se degrada e gera vapores de HCl (ácido clorídrico), gás que além de causar danos aos equipamentos, ainda causa danos a saúde dos trabalhadores, com a probabilidade de formação de dioxina, um composto cancerígeno [12,13].

Várias são as técnicas de separação de materiais poliméricos, entre elas temos: fluorescência de raios X, polarização, separação tribo-eletrostática entre outras, porém a maioria dessas técnicas requer equipamentos específicos e com elevado custo, inacessíveis para micro e pequenas empresas de reciclagem.

Tendo em vista essa problemática e a busca incessante pelo desenvolvimento sustentável, este trabalho se baseou na modificação superficial do PET pós-consumo a fim de aumentar a sua energia superficial para propiciar a separação de misturas de PET/PVC pós-consumo por flotação. E com isto facilitar a

separação desses polímeros em cooperativas e empresas de pequeno porte de reciclagem, as quais na maioria das vezes não possuem condições de adquirir equipamentos sofisticados para fazer a separação dos polímeros. Essa modificação superficial ocorre a partir de um tratamento termoquímico realizado com soluções de NaOH (hidróxido de sódio) e detergente (DT) em diferentes concentrações, temperaturas e tempos de tratamento que levam a modificação da energia superficial do PET e do PVC [13].

Além dos motivos já citados que movimentam os estudos em função do desenvolvimento de novas tecnologias para a reciclagem de materiais poliméricos, também está a incessante busca de alternativas que substituam o uso do polímero virgem. A reutilização de polímeros reciclados e novas alternativas de obtenção de materiais poliméricos tem como objetivo diminuir o uso dos recursos naturais, assim como o impacto ambiental causado desde a extração do petróleo até a transformação deste em seus derivados.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método para modificar a superfície do PET pós-consumo, com o intuito de aumentar a diferença de energia superficial do PET e PVC e, assim, propiciar uma maior eficiência de separação de misturas de PET/PVC pós-consumo por flotação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Diversos objetivos específicos norteiam o desenvolvimento deste trabalho, buscando sempre atingir o objetivo geral mencionado:

- Avaliar a influência dos diferentes tratamentos químicos para a modificação superficial do PET;
- Avaliar o uso de agentes tensoativos que facilitem na eficiência de separação por flotação do PVC no PET;
- Aumentar a diferença de energia superficial entre o PET e PVC, permitindo a separação por flotação;
- Comparar o efeito dos diferentes tratamentos químicos com a eficiência de separação por flotação de misturas de PET/PVC pós-consumo;
- Avaliar as mudanças superficiais por diversas técnicas de caracterização;
- Avaliar o nível de degradação do PET após o tratamento termoquímico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem por objetivo fazer uma breve apresentação dos materiais poliméricos de modo geral, mostrando a evolução da utilização desse tipo de material bem como a geração de resíduos. Em seguida será realizada uma breve explanação sobre os materiais objetos dessa pesquisa: PET e PVC, abordando suas características, utilizações e problemas. Na sequência serão abordadas as principais técnicas de separação de materiais poliméricos. Por fim, será abordada a fundamentação teórica envolvida na modificação da energia superficial dos materiais poliméricos.

3.1 RESÍDUOS POLIMÉRICOS

Os polímeros são formados por macromoléculas, as quais se formam a partir de pequenas moléculas chamadas de monômeros. Os meros, unidades fundamentais das macromoléculas, são unidos através de ligações covalentes que se repetem ao longo de toda a cadeia polimérica. Eles podem ser classificados como polímeros termoplásticos ou termorrígidos, o que os difere é a capacidade que os termoplásticos possuem de serem fundidos e moldados várias vezes, enquanto os termorrígidos após serem curados sofrem reticulação em suas cadeias poliméricas, o que impede que o material volte a ser fundido e moldado outras vezes [14]. Existe uma grande variedade de polímeros, desde materiais para engenharia até os utilizados em aplicações mais simples, como embalagens, porém, próximo de 90% do consumo nacional é composto por apenas cinco tipos de polímeros, os quais são: PE, PP, PS, PVC e PET. Sendo que o PE está dividido em duas classes: PEAD e PEBD [15].

A utilização de materiais poliméricos tem crescido gradativamente ano após ano, conforme dados apresentados na Figura 1, sendo que esse crescimento vem se intensificando nos últimos anos. Entre os fatores que estão impulsionando esse

crescimento estão novas técnicas de processamento e o aumento da utilização de materiais poliméricos para os mais diversos fins [16].

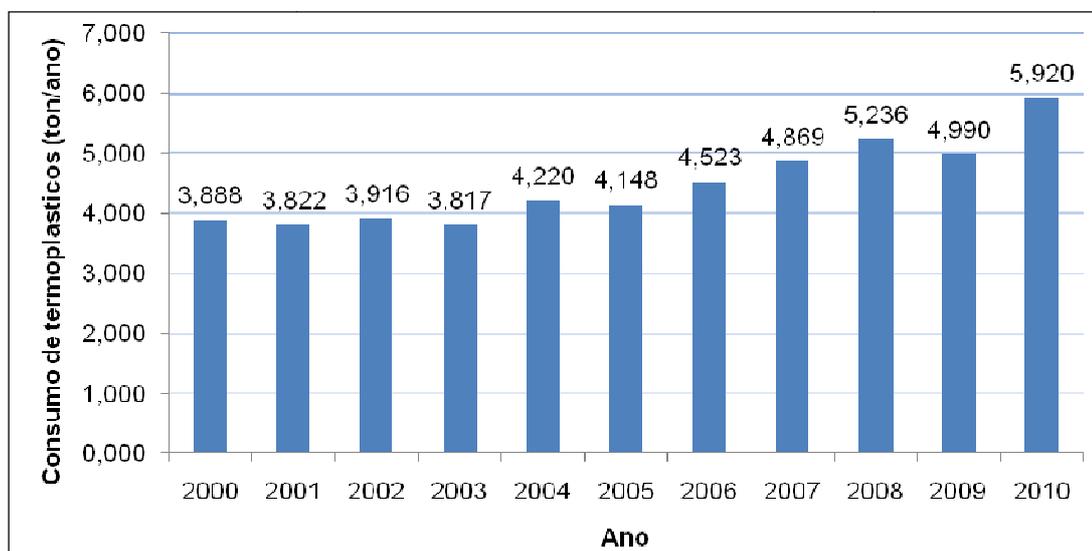


Figura 1: Consumo de materiais termoplásticos no Brasil nos últimos anos [16].

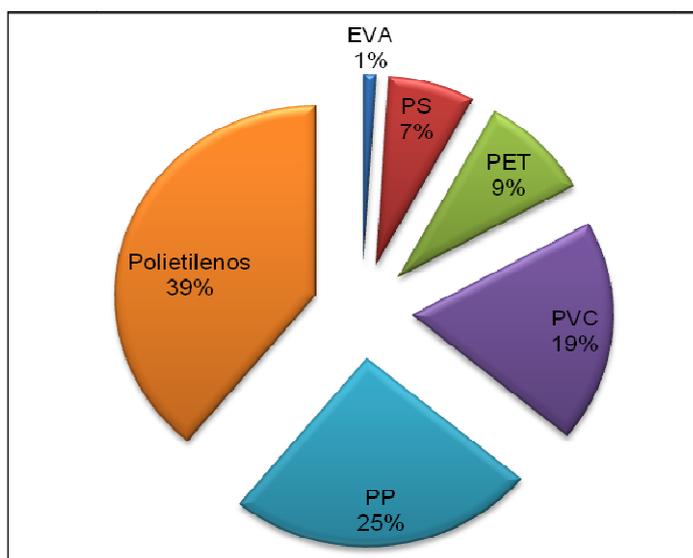


Figura 2: Consumo aproximado de resinas termoplásticas em 2010 [16].

O consumo aproximado das resinas poliméricas mais utilizadas no ano de 2010 é apresentado na Figura 2, sendo considerado apenas o consumo de resina virgem. É possível observar que o PET está entre as resinas mais utilizadas, ficando atrás apenas dos polietilenos, PP e PVC. Isso ocorre em função de que alguns desses polímeros, como é o caso do PVC, que é muito utilizado na produção de artigos para a construção civil e bens duráveis, diferente do PET, que é mais

utilizado em embalagens descartáveis. Este fato também ocorre em função do reprocessamento e reciclagem do PET pós-consumo [16].

A elevada utilização de materiais poliméricos nos últimos anos tem acarretado em um problema, que a cada dia cresce mais e mais, que é a geração de resíduos poliméricos, os quais podem ser gerados tanto na indústria no momento de produção dos artefatos poliméricos como no pós-consumo dos mesmos. Normalmente os resíduos gerados na indústria no momento da produção dos materiais poliméricos são reutilizados ou tem um descarte correto, o que dificilmente ocorre com o resíduo pós-consumo. Uma pesquisa realizada pela UNIFESP e publicada pela AgSolve (empresa especializada em projetos, venda, locação e manutenção de instrumentos para monitoramento ambiental), mostra que em países ricos a concentração de resíduos inorgânicos é maior, isso ocorre em função do elevado consumo de alimentos industrializados. Enquanto no Brasil a média de produção de lixo por pessoa é de 1,5 kg por dia, nos Estados Unidos esse volume é de aproximadamente 2,250 kg por pessoa [17].

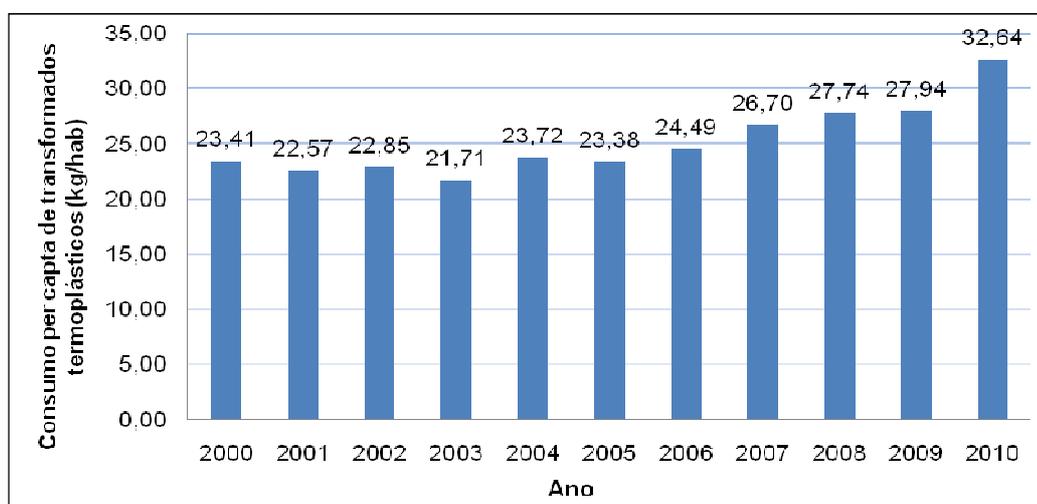


Figura 3: Consumo per capita de transformados plásticos em kg/habitante [16].

Na maioria dos países desenvolvidos o consumo per capita de material polimérico é superior a 85 kg/habitante, que é o caso de Estados Unidos e Canadá com 105 kg/habitante, o Oeste Europeu com 99 kg/habitante e Japão com 89 kg/habitante. No Brasil o consumo per capita ainda é baixo em relação aos países

desenvolvidos, cerca de 32 kg/habitante, mas, conforme mostra a Figura 3, esse consumo vem crescendo gradativamente, ano após ano [16].

Segundo informações do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) e do Ministério das Cidades, ainda é muito pequeno o número de cidades que possuem coleta seletiva de lixo, sendo que aproximadamente 25% do lixo produzido nas cidades poderia ser reaproveitado ou reciclado, tendo assim um destino melhor que os aterros sanitários [18].

No Rio Grande do Sul, dos 496 municípios que compõem o estado, apenas 166 possuem coleta seletiva, sendo que destes, nem todos realizam a coleta em todo o município, em alguns casos a coleta seletiva só é realizada na área urbana, e na área rural só ocorre a coleta normal, ou seja, no restante do município quem faz a coleta dos resíduos que podem ser reciclados são os catadores. Conforme informações do IBGE, a realidade do Rio Grande do Sul não é muito diferente da realidade dos demais estados brasileiros. Na região norte e nordeste do Brasil a situação da coleta seletiva e a reciclagem de resíduos é ainda pior, pois são poucos os estados e municípios que possuem coleta seletiva. Sendo que, algumas cidades não possuem nem a coleta normal de lixo, devido à falta de infra-estrutura e logística adequada [19,20]. Esse fato faz com que as dificuldades de reciclar os resíduos sejam ainda maiores.

3.2 RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

3.2.1 Coleta e separação

As etapas de coleta e separação dos resíduos poliméricos são as primeiras que ocorrem no processo de reciclagem, e por sua vez são muito importantes para que se tenha um material reciclado de elevada qualidade e pureza. No Brasil o sistema de coleta e separação normalmente é realizado primeiramente pelos catadores, pois nem todas as cidades possuem sistemas padronizados de coleta

seletiva de lixo. Em função da falta tanto de mão de obra qualificada quanto de empresas e equipamentos adequados, vários problemas no material reciclado são decorrentes dessas etapas iniciais.

Dentre os problemas enfrentados pela coleta e separação de resíduos poliméricos pós-consumo no Brasil está a grande variedade e semelhança entre eles. Para minimizar esse problema, a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), através da NBR 13.230/1994, estabeleceu uma série de símbolos para serem utilizados e estampados nas embalagens, conforme mostra a Figura 4. Esses símbolos facilitam a identificação e a separação dos materiais pelos catadores [21]. Porém, em alguns casos os símbolos são impressos no rótulo, e o mesmo acaba se despreendendo das embalagens, fazendo com que a mesma fique sem identificação. Neste caso faz-se necessária a utilização de técnicas de identificação de polímeros, tais como o método da chama para a identificação de polímeros clorados, densidade de polímeros em solventes, ataque com solventes, entre outros [22,23]. As técnicas de identificação mais simples só são eficientes quando se tem pequenas quantidades de polímeros, no caso de grandes quantidades, acaba se tornando inviável a utilização das mesmas.



Figura 4: Simbologia para materiais poliméricos [21].

A identificação e separação de polímeros em grandes quantidades precisam ser realizadas com o auxílio de equipamentos específicos, pois é inviável em meio a toneladas de polímeros ficar queimando um a um para identificar. Para elevadas quantidades de resíduos poliméricos pós-consumo faz-se necessário a utilização de técnicas e equipamentos mais sofisticados, e por conseqüência mais caros, tais como difração de raios X, separação por polarização, flotação, entre outros [12].

3.2.2 Reciclagem

A reciclagem está ligada diretamente à reutilização e ao reprocessamento dos diversos materiais poliméricos pós-consumo, assim como dos materiais que por algum problema não passaram no controle de qualidade para serem comercializados. A necessidade de reciclar materiais pós-consumo vem crescendo simultaneamente com o aumento do acúmulo de resíduos poliméricos nos aterros sanitários e lixões. O problema da poluição do meio ambiente tem despertado grande preocupação na sociedade, junto com fatores econômicos, entre eles o elevado custo do petróleo, a escassez, e ainda o elevado custo de extração da matéria-prima. Estes problemas têm incentivado a reciclagem de materiais poliméricos, além disso, algumas empresas têm visto um grande potencial de lucro na reciclagem, pois na maioria dos casos compram os resíduos por um valor baixo e após o processo de transformação conseguem comercializar a resina reciclada com um bom valor agregado [15, 24]. A reciclagem pode ser dividida em quatro tipos distintos [15, 25]:

Reciclagem primária ou pré-consumo: é aquela que ocorre ainda na indústria, ou seja, são reaproveitados resíduos de produção e peças que não são aprovadas para consumo. Este material é reprocessado e normalmente aproveitado como matéria-prima virgem, ou misturado ao polímero virgem, com esse material são produzidas novas peças para a comercialização.

Reciclagem secundária: ocorre a partir dos resíduos poliméricos obtidos dos resíduos sólidos urbanos, na coleta seletiva e por catadores. Esse tipo de reciclagem exige uma separação muito eficiente devido à variedade de materiais poliméricos descartados. Os cuidados com a separação são de suma importância para evitar a contaminação cruzada dos polímeros e para melhorar a qualidade e o valor agregado ao material reciclado. Normalmente esse material reciclado é empregado novamente em produtos de menor valor agregado.

Reciclagem terciária: é a transformação dos resíduos em insumos químicos (despolimerização) ou em combustível, através de processos químicos e termoquímicos.

Reciclagem quaternária: é o processo de transformação dos resíduos em energia, através de processos termoquímicos, tal como incineração. Esse processo de reciclagem não é muito utilizado principalmente por dois motivos: elevado custo e elevada geração de CO₂ (dióxido de carbono) e dioxinas.

Dentre os processos de reciclagem, citados acima, os mais utilizados e conhecidos no Brasil são o primário e o secundário, pois estes além de serem os mais simples, também são menos onerosos que a reciclagem terciária e a quaternária. Os processos de reciclagem primária e secundária também são conhecidos como reciclagem mecânica ou física [15, 26].

3.2.3 Uso de PET reciclado em contato com alimentos

Nos Estados Unidos e em alguns países Europeus é permitida a utilização de PET reciclado na produção de embalagens monocamadas para armazenar alimentos. Entidades como a FDA (Food and Drug Administration) e a União Européia estabeleceram critérios para orientar e padronizar todas as etapas do processo de reciclagem, desde a separação até a produção das embalagens, passando pelos processos de limpeza e descontaminação do PET reciclado, gerando um produto reciclado apto para o uso em contato com alimentos [15,27,28].

No Brasil, em dezembro de 1998, a Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, publicou a portaria nº 987, a qual determinava a utilização de resina de PET reciclado em embalagens para alimentos, sendo que essas embalagens deveriam ser multicamadas, e a camada de resina reciclada não poderia entrar em contato com o alimento. Em primeiro momento essa portaria só valia para a utilização de PET reciclado em garrafas de bebidas carbonatadas e não alcoólicas. Mesmo após a publicação da portaria nº 987, ainda se discute muito

sobre o contato direto do PET reciclado com alimentos, fármacos e bebidas, sendo a grande preocupação os problemas que podem ser causados caso o PET reciclado possua algum contaminante [29]. Em março de 2008 a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), atual órgão regulamentador da saúde e alimentos no Brasil, publicou a resolução RDC 20/2008, a qual diz respeito à utilização de PET reciclado em contato direto com alimentos. Porém, essa resolução deixa bem claro que o PET reciclado precisa ser “grau alimentício”, ou seja, de elevada pureza [30,28].

A resolução RDC nº20/2008, estabelece os requisitos gerais e critérios de avaliação/autorização com o objetivo de definir a utilização de composições de PET reciclado descontaminado com PET virgem (ambos, grau alimentício) na produção de embalagens que entrem em contato direto com alimentos [29]. Este novo regulamento estabelece que as técnicas a serem adotadas na produção da embalagem devem ser a “*Superclean*” e a “*Bottle-to-Bottle*”, técnicas essas que já são aprovadas pela agência norte americana FDA e pelo Instituto Fraunhofer, da Alemanha. O processo “*Bottle-to-Bottle*” difere do processo de reciclagem por possuir uma etapa de policondensação, a qual tem por objetivo elevar a massa molar do polímero [30, 31,32].

3.3 PET (POLI(TEREFALATO DE ETILENO))

O PET é um poliéster que foi descoberto no ano de 1946 pelos químicos Whinfield e Dickson, uma resina que apresentava elevada temperatura de fusão, aproximadamente 265°C, assim como elevada estabilidade eletrolítica devido à presença de anéis aromáticos na cadeia principal, entre outras características que são apresentadas na Tabela 1. No início o PET não chamou muito a atenção, só após a Segunda Guerra Mundial, em meados dos anos 50, que ele passou a ser produzido inicialmente em laboratórios nos Estados Unidos e na Europa e em seguida passou a ser produzido em escala industrial. A princípio era produzido basicamente como um poliéster para aplicações têxteis, com o passar do tempo, e com a evolução de estudos sobre ele, assim como o surgimento de novas

tecnologias passou a ser utilizado em aplicações mais nobres, como filmes para embalagens e fracos para alimentos [33,34].

Tabela 1: Características do PET [12].

Características	Valores
Massa molar	15000 - 42000 g/mol
Densidade	1,33 - 1,45 g/cm ³
Índice de refração	1,65 - 1,66
Temperatura de fusão (T _f)	250 - 270 °C
Temperatura de transição vítrea (T _g)	70 - 74 °C

O PET é produzido a partir dos monômeros de etileno glicol (EG) e ácido tereftálico (TPA) através de uma reação de condensação. O produto principal dessa reação é o PET, porém também são gerados compostos secundários, como água [35]. A Figura 5 mostra a estrutura molecular do PET, nela é apresentada a reação de polimerização entre o EG e o TPA resultando no PET. O processo de polimerização do PET ocorre durante o aquecimento desse sistema e para potencializar a reação de condensação faz-se necessário o acréscimo de um catalisador de antimônio, com a conseqüente remoção de água ou metanol. A polimerização do PET ocorre por esterificação, já a despolimerização por hidrólise. Durante a polimerização também são produzidos copolímeros, ou seja, copoliésteres, os quais reduzem a cristalinidade do PET, sendo obtidos pela substituição de TPA, EG, ou ainda por ambos e por outros glicóis [36].

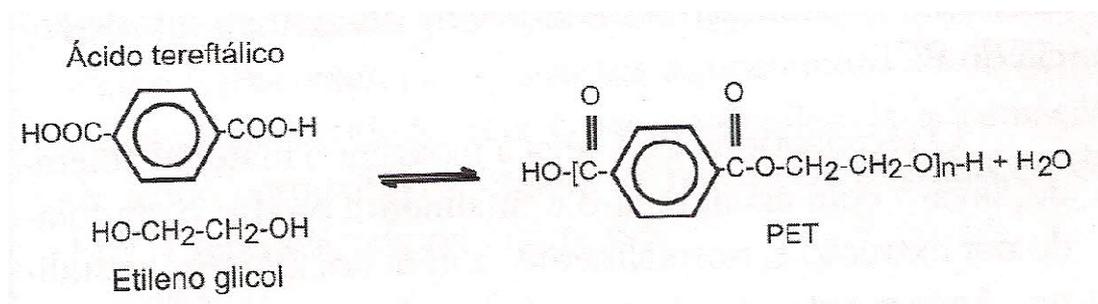


Figura 5: Estrutura molecular do PET [12].

Composto por uma macromolécula linear, o PET pode ser cristalino ou amorfo, sendo o máximo de sua cristalinidade de aproximadamente 55%. A elevada

cristalinidade do PET afeta diretamente no processamento e na obtenção de um produto final com alta transparência. Para a produção das garrafas de refrigerante, a cristalinidade desejada é de aproximadamente 25%, pois é preciso que o produto envasado fique exposto, ou seja, que o consumidor possa visualizar o conteúdo dentro da garrafa. Já no caso de outros tipos de embalagens, onde não é necessário que o produto fique exposto, podem ser utilizadas resinas com grau de cristalinidade maior, ou ainda resinas amorfas [37].

O fator que propicia a obtenção do PET cristalino ou amorfo é a forma como a resina é resfriada. Normalmente, no processamento do PET, a resina é resfriada da temperatura de 260 °C até a temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, 73 °C. Se após a fusão o resfriamento ocorrer de forma lenta, o produto final será a resina de PET cristalino, porém, se o resfriamento for rápido, o produto final será o PET amorfo. As propriedades do PET dependem diretamente do quão cristalino ou amorfo é sua estrutura, pois quanto mais cristalino ele for maior será a resistência mecânica [36,38].

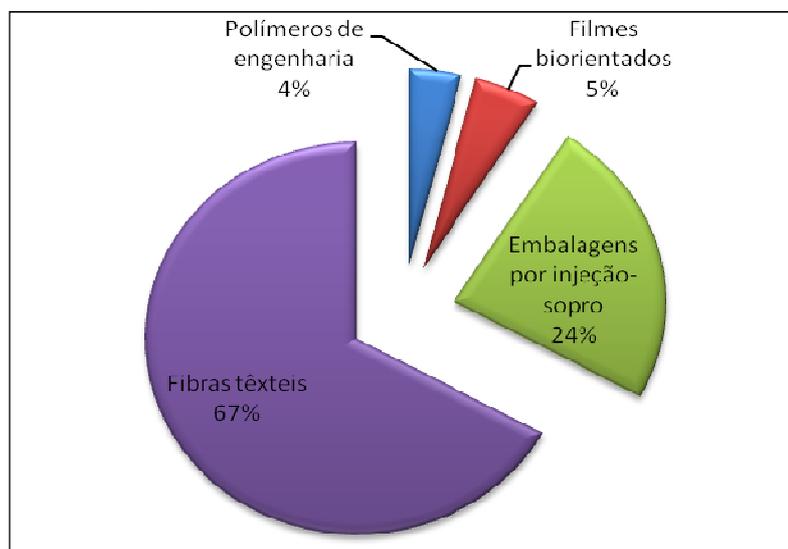


Figura 6: Principais aplicações das resinas de PET [26].

Como o PET é um polímero termoplástico, ele pode ser aquecido e moldado diversas vezes sem perder suas propriedades, para que isso ocorra é necessário que a resina possua um elevado grau de pureza, ou seja, livre de contaminantes e que as condições de processamento do mesmo sejam obedecidas. Ele está entre os

polímeros termoplásticos mais utilizados no mundo. As principais aplicações do PET são mostradas na Figura 6, sendo ainda a principal aplicação na indústria têxtil, principalmente na produção de fios e tecidos [39].

O PET é um polímero de elevado peso molecular. Na época de sua descoberta era visto apenas como um material para a produção de fibras; só a partir da década de 60, quando foi aplicado na produção de filmes bi orientados é que passou a ter uma maior aceitação e utilizações diversas, dentre elas, as embalagens para armazenar alimentos. Desde então, o consumo da resina de PET vem crescendo ano a ano em todo o mundo. O elevado consumo dessa resina ocorre em função da qualidade e das propriedades deste material, entre elas estão: a elevada resistência mecânica, térmica e química. O PET pode ser transparente ou translúcido, possui excelentes propriedades de barreira, principalmente para o oxigênio e dióxido de carbono, explicando assim a elevada utilização desse polímero em garrafas de refrigerante [39].

Dentre as desvantagens apresentadas por este material polimérico está a alta densidade ($1,33$ a $1,45\text{g/m}^3$) que gera um sério problema quando é descartado de forma incorreta, pois pode afundar em rios e lagos, poluindo os mesmos. A utilização do PET na produção de garrafas só começou no ano de 1973, com o processo de injeção e sopro, desenvolvido pela Du Pont. A produção de garrafas de PET revolucionou o mercado de embalagens, principalmente o de bebidas carbonatadas, que até então eram envasadas apenas em garrafas de vidro. A utilização das garrafas de PET para envasar bebidas carbonatadas propiciou a diminuição do peso das mesmas, o que facilitou o transporte, armazenamento e ainda diminuiu o risco de acidentes com as mesmas [40].

A utilização do PET em garrafas de bebidas carbonatadas iniciou-se no Brasil na década de 90. Na época a resina era importada, pois ainda não havia produção de PET grau garrafa no Brasil. A primeira empresa a produzir o PET para garrafas no Brasil foi a Rhodia-Ster, a produção era feita a partir do ácido tereftálico através do processo chamado de pós-condensação em estado sólido, para depois transformar a resina em garrafa. Atualmente, o PET é utilizado no envase de praticamente todas as bebidas carbonatadas produzidas nos Brasil [41].

3.4 PVC (POLICLORETO DE VINILA)

O PVC é um dos polímeros mais consumidos atualmente no mundo. A resina de PVC foi desenvolvida a partir de 1835, quando Justus Von Liebig descobriu o monômero cloreto de vinila (MCV). Só no ano de 1872 é que se tem o primeiro relato da polimerização do MCV e a transformação em PVC, realizada por E. Baumann. Em 1912, Fritz Klatte desenvolveu um método para a produção em escala industrial do PVC, porém, a empresa onde Klatte trabalhava não conseguiu produzi-lo em escala industrial. Somente em 1926, é que W. Semon descobriu que misturando PVC com tricresil fosfato ou dioctil ftalato (DOP) (plastificante), foi possível produzir o primeiro polímero termoplástico em escala industrial. A elevada produção industrial do PVC deu-se durante a Segunda Guerra Mundial. Neste período, a indústria da borracha entrou em crise, e assim, passou-se a utilizar PVC para recobrir fios e cabos elétricos [42]. A Tabela 2 mostra algumas das propriedades do PVC.

Tabela 2: Características do PVC [12].

Características	Valores
Massa molar	50.000 – 100.000 g/mol
Densidade	1,33 - 144 g/cm ³
Temperatura de fusão (Tf)	273 °C
Temperatura de transição vítrea (Tg)	81 °C

Dentre a grande diversidade de polímeros, o PVC é o único a ser produzido a partir de 57% de sal marinho que é um recurso natural e renovável e somente 43% de matéria-prima proveniente do petróleo, que é uma fonte não renovável [12]. O processo de produção do PVC tem início com a reação do Cl com o eteno, gerando o produto intermediário 1,2-dicloroetano (EDC), em seguida é realizado o craqueamento do mesmo, gerando o MCV e cloreto de hidrogênio. Na sequência do processo, é adicionado o HCl ao MCV, resultando o PVC como produto final conforme mostra a Figura 7 [42].

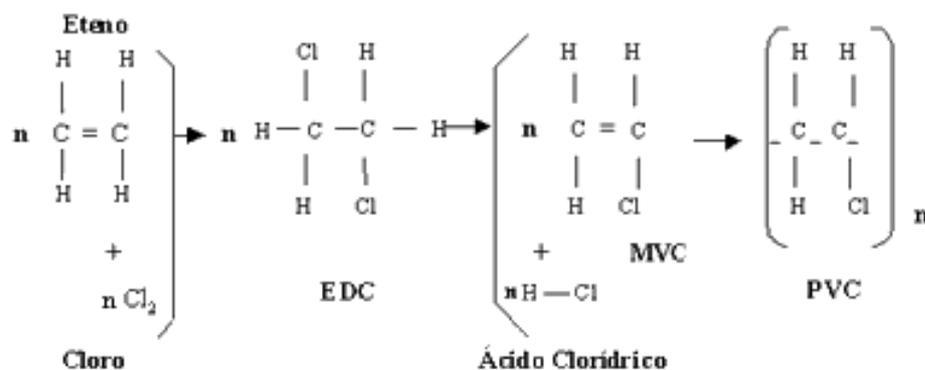


Figura 7: Estrutura química do PVC. [Fonte: Site Instituto do PVC, 2011]

Em função da presença da molécula de cloro em sua estrutura, o PVC torna-se um polímero naturalmente resistente à propagação de fogo. Outra propriedade também conferida pelas moléculas de cloro é a polaridade, a elevada quantidade de cloro presente no PVC deixa sua estrutura molecular polar, o que propicia a adição de aditivos, estabilizantes, plastificantes e inúmeros outros produtos, facilitando a produção de vários *grades* de PVC para as mais diversas aplicações [12, 43, 44].

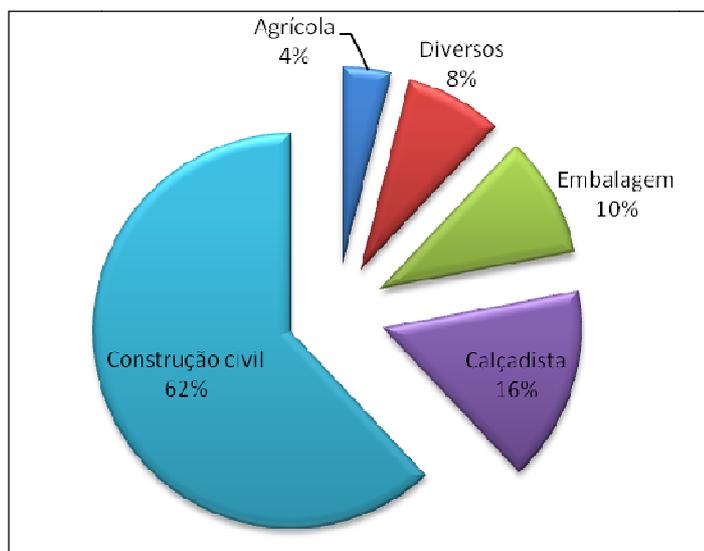


Figura 8: Utilização do PVC no Brasil. [42].

Na Figura 8 é possível uma melhor visualização dos mercados que mais utilizam o PVC no Brasil [42]. O PVC está entre os polímeros mais utilizados no mundo, dentre as vantagens de sua utilização, além da facilidade do uso de aditivos está a adequação aos mais diversos processos de moldagem, tais como: injeção, extrusão, calandragem entre outros. Em função da versatilidade, o PVC é utilizado

nas mais diversas aplicações, por exemplo: brinquedos, laminados para embalagens, garrafas para água, blister para remédios, mangueiras de sorologia, cateteres, peças para construção civil e muitas outras aplicações [45].

O setor que mais utiliza PVC no Brasil é o de construção civil, sendo que os principais produtos para esse seguimento são: perfis, fios, cabos, tubos e conexões, ou seja, produtos que possuem uma longa vida útil, e que em alguns casos pode ser de 20 a 100 anos. Porém, para as embalagens a vida útil é estimada em aproximadamente 2 anos, gerando assim uma quantidade elevada de material descartado diariamente [42, 46].

O grande problema entre o PVC e o PET é a contaminação cruzada, pois esses dois polímeros possuem a mesma densidade, e quando submetidos a processos de separação por diferença de densidade, principalmente pelo método de flotação, ambos decantam se alojando no fundo do tanque. Dentre os problemas causados pela contaminação cruzada, os mais importantes são: manchas no produto reciclado, liberação de substâncias e gases, principalmente os ftalatos. Quando o PVC está contaminado com PET, este pode ser separado por filtração, pois o PVC funde em uma temperatura bem menor que a temperatura de fusão do PET. No entanto, caso ocorra o contrário, PET contaminando com PVC, irá ocorrer a degradação do PVC, gerando a liberação de HCl no ambiente de trabalho e na atmosfera, assim como manchas escuras no PET quando esse for transformado em chapas, frascos e outros produtos [12, 46, 47].

3.5 TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO PET/PVC

Nos últimos anos tem ocorrido um crescente aumento na reutilização e reciclagem de materiais poliméricos pós-consumo. Porém, o que é reciclado ainda é muito pouco quando comparado com a quantidade diária de materiais poliméricos que são descartados. Existem vários fatores que impedem que todo o material polimérico descartado seja reciclado, dentre eles estão: a falta de informação para a população com relação à separação de resíduos que podem ser reciclados, a falta

de coleta seletiva em todas as cidades, o número ainda pequeno de empresas recicladoras, a coleta desorganizada de resíduos que pode ser realizada pelos catadores, a falta de equipamentos e técnicas adequadas nas pequenas e médias indústrias de reciclagem entre outros fatores [48].

O problema da contaminação tanto por resíduos orgânicos como inorgânicos e da diversidade de materiais poliméricos que são descartados diariamente como polímeros pós-consumo é tão sério que, apenas uma garrafa de PVC pode inviabilizar a reciclagem de aproximadamente 20 mil garrafas de PET, ou seja, pode comprometer um lote inteiro de material reciclado. Essa contaminação gera materiais reciclados de baixa pureza, e por sua vez baixa qualidade, resultando em um produto final de baixo valor e que não poderá ser utilizado em aplicações nobres [48]. Existem várias técnicas de separação de materiais poliméricos, porém algumas possuem um custo muito elevado, e nem todas as indústrias podem adquirir os equipamentos necessários, principalmente as indústrias de pequeno porte. A falta de técnicas e equipamentos adequados acaba inviabilizando o aumento da quantidade de materiais reciclados pelas pequenas e médias indústrias de reciclagem [49]. Na sequência serão descritas algumas das técnicas mais utilizadas para a separação de resíduos poliméricos pós-consumo.

3.5.1 Separação manual

É também chamada de separação primária, e é a primeira separação dos polímeros pós-consumo, sendo realizada pelos catadores. Ela pode ocorrer no momento da coleta ou em um segundo momento, quando os resíduos chegam às pequenas cooperativas ou indústrias de reciclagem. Essa forma de separação é realizada com base nos códigos de identificação que vem em cada uma das embalagens [50].

É a forma de separação mais barata e fácil de ser realizada, depende apenas da mão de obra dos recicladores. Em muitos casos, os trabalhadores utilizam além do código de identificação o som produzido por cada polímero ao ser amassado.

Esse método geralmente é aplicado antes mesmo da remoção dos resíduos orgânicos e inorgânicos presentes nos polímeros pós-consumo. Normalmente após a separação manual os resíduos poliméricos seguem o fluxo do processo de reciclagem, que é a moagem, limpeza e remoção das sujidades, secagem, e por consequência, a transformação do resíduo em *pellets* [50, 51].

O grande problema desse tipo de separação é que em alguns casos, o código de identificação é impresso no rótulo, e muitas vezes esse acaba se perdendo, acarretando em uma separação incorreta, e ao invés de separar, em muitos casos um polímero acaba contaminando o outro.

3.5.2 Separação por fluorescência de raios X

A técnica separação de resíduos poliméricos pós-consumo por fluorescência de Raios X é muito utilizada em indústrias de reciclagem de grande porte, pois nessa técnica é preciso à aquisição de um equipamento de fluorescência de raios X, o qual possui um custo elevado, o que muitas vezes impossibilita a aquisição por médias e pequenas empresas. A separação por esse método consiste em alimentar o equipamento com resíduos poliméricos pós-consumo com tamanho superior a 5 cm. A separação ocorre pela detecção das moléculas de cloro presente no PVC, que é removido através de um fluxo de ar para um compartimento separado dos demais polímeros. Já o PE é separado do PET com o uso de um sensor ótico, o qual diferencia polímeros opacos, transparentes e translúcidos ou próximos a espectroscopia de infravermelho [52,53].

Dentre as vantagens da utilização desse método, está a elevada eficiência de separação, possuindo aproximadamente um erro a cada 10000 peças analisadas, além do elevado desempenho, que se aproxima de 1 tonelada por hora. Mas, como todo método de separação, ele também possui desvantagem, sendo a de maior peso o elevado custo do equipamento. Além disso, também é preciso que os polímeros pós-consumo possuam tamanho superior a 5 cm e sejam o menos contaminado possível com resíduos orgânicos [52].

3.5.3 Separação tribo eletrostática ou por polarização

O sistema de separação tribo eletrostática funciona pela diferença de potencial elétrico. Esse método é indicado para a separação de dois ou três tipos de materiais poliméricos e aplica-se geralmente em misturas de polímeros que contenham PET, PVC e ABS. O ideal é que na mistura haja um polímero neutro, um com polaridade negativa e um com polaridade positiva. O tribo carregamento das partículas ocorre basicamente pelo contato em alta velocidade das partículas, e elas são separadas pela compatibilização entre a carga da mesma e a dos eletrodos dispostos nas paredes do equipamento. Sendo que, a polaridade oposta pode ocorrer por partícula-partícula e partícula superfície. Nesse processo o mecanismo de transferência de carga sobre as partículas pode ocorrer de três formas: pela transferência de elétrons, de íons e ainda pela transferência de material [54, 55]. A Figura 9 mostra a ilustração esquemática de um separador tribo eletrostático.

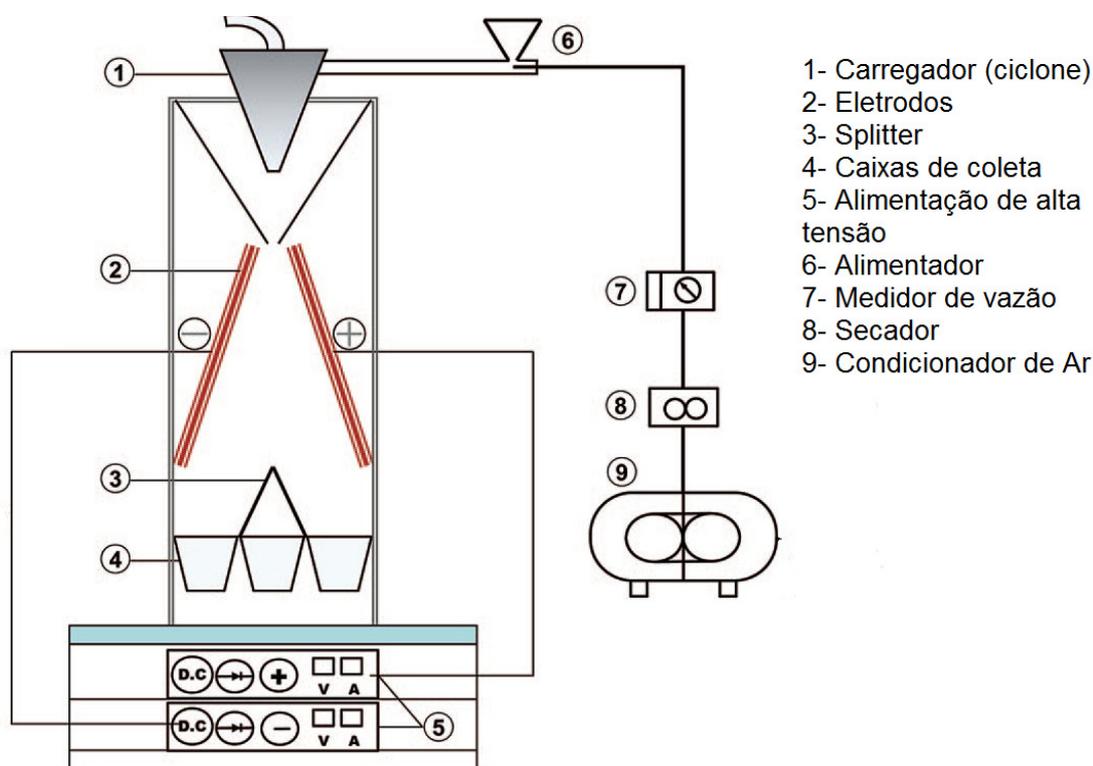


Figura 9: Diagrama esquemático que um separador tribo eletrostático [55]

O primeiro passo deve ser a moagem seguida de um tratamento químico para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, assim como a separação de polímeros que possuam menor densidade que a água, que é o caso de tampas e rótulos de garrafas de bebidas carbonatadas e água. Na sequência é removido o excesso de água, que pode ser realizado através de túneis de vento ou até mesmo em estufas, sendo que a temperatura não pode ser muito elevada, pois a secagem em altas temperaturas pode levar muitos polímeros à degradação térmica. Após a secagem o material polimérico é depositado no separador tribo eletrostático [54, 56].

Nesse processo de separação, utiliza-se a série tribo eletrostática como parâmetro para a seleção dos tipos de materiais que devem ser utilizados no separador. A Tabela 3 mostra as propriedades tribo eletrostática de alguns polímeros, onde se observa que o PVC é o polímero mais negativo, e o ABS o mais positivo, que propicia a separação, pois no momento de atrito entre as partículas, elas se carregam e cada uma irá para a região do eletrodo carregado com energia oposta, em seguida, cairá na caixa de separação correspondente ao eletrodo, enquanto o PET que possui menor carregamento ficará no meio e cairá na caixa de coleta central [56].

Tabela 3: Propriedades tribo eletrostáticas dos polímeros. [56]

Polímero	Densidade, ρ (kg/m ³)	Série Triboeletrostática
ABS	1060	Positivo (+)
PC	1200	
PET	1350	
PS	1050	
PE	960	
PP	900	
PVC	1400	Negativo (-)

O método de separação tribo eletrostática é um método eficiente de separação quando se possuem misturas de até três polímeros de diferentes potenciais elétricos. Porém quando existem polímeros com carregamento elétrico

muito próximo, a separação não é 100% eficiente. Outro problema nesse tipo de separação é a aquisição do equipamento que possui o custo um pouco elevado, assim como o consumo de energia, pois ela precisa de alimentação elétrica constante em seus eletrodos. Mesmo sendo um equipamento com o custo menor que o de Fluorescência de raios X, ainda é inviável para a maioria das pequenas indústrias de reciclagem [54, 56].

3.5.4 Separação por flotação

O processo de separação de materiais por flotação é comumente utilizado na separação de minerais, mas nos últimos anos tem-se utilizado esse método na separação de materiais poliméricos. A separação de resíduos poliméricos pós-consumo pelo método de flotação é realizada em tanques e, como meio líquido são utilizados: água, água/álcool e água/sal, dentre outras soluções [15].

Esse método normalmente é aplicado aos resíduos após uma pré-separação. É um dos métodos mais baratos e acessíveis de separação de materiais poliméricos pós-consumo. Ele é muito eficiente quando aplicado em polímeros que possuem diferentes densidades, como é o caso do PP e PVC, PEBD e PEAD entre outros, conforme mostra a Figura 10.

Para misturas de resíduos poliméricos com pouca diferença de densidade esse método não apresenta boa eficiência. Em muitos casos ele é totalmente ineficiente, como por exemplo, em misturas de PET e PVC pós-consumo, pois eles possuem densidades semelhantes. Sendo, PET com densidade entre 1,33 a 1,45 g/cm³ e PVC entre 1,32 a 1,44 g/cm³.

Sabe-se que a contaminação entre polímeros incompatíveis pode causar grandes danos tanto ao material reciclado quanto aos equipamentos utilizados na reciclagem e reprocessamento como ao meio ambiente e a saúde. Dentre os problemas de contaminação cruzada entre polímeros, o que ocorre entre o PET e o PVC está entre as piores. Durante a reciclagem, na maioria das vezes não é

possível identificar a olho nu os flocos de PVC entre o PET e vice-versa. Essa contaminação muitas vezes só é identificada no momento em que o material reciclado for utilizado [57, 58].

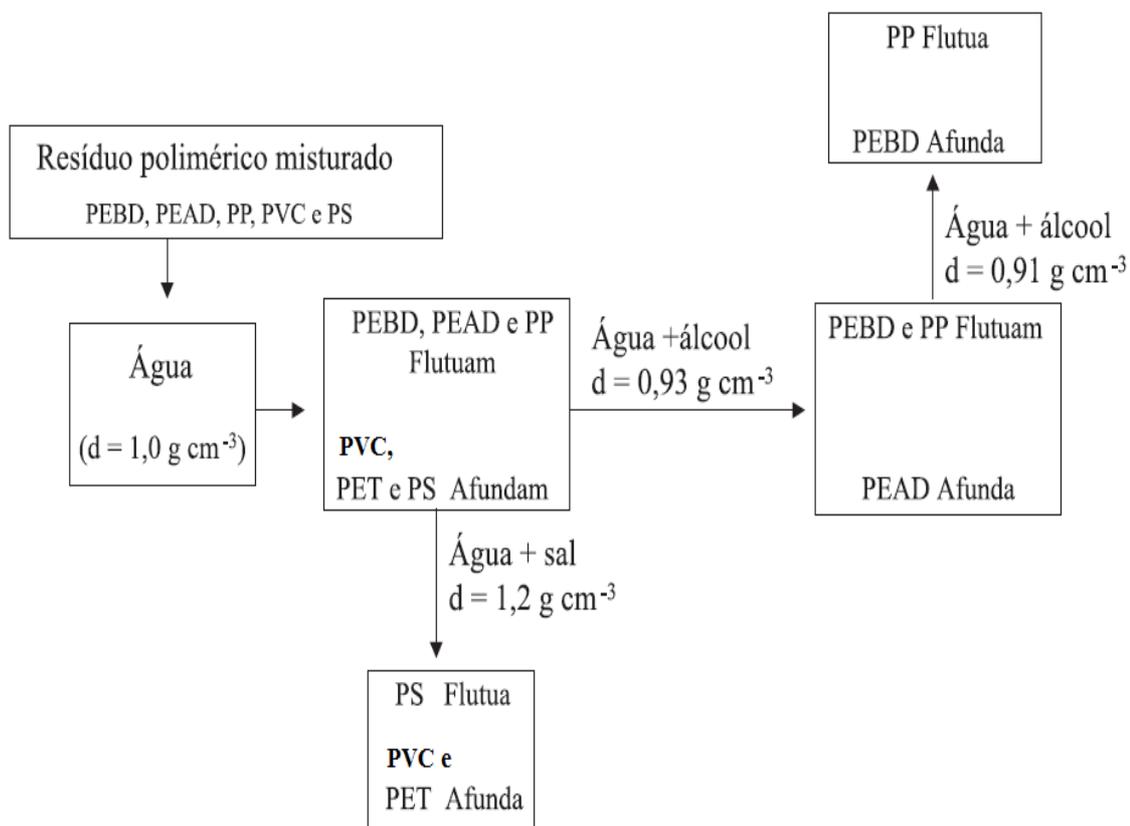


Figura 10: Esquema de separação de polímeros por diferença de densidade, modificado por Oliveira, A. [16].

Quando o PVC está contaminado com PET, este não funde na mesma temperatura que o PVC, logo ele irá ficar na extrusora e/ou injetora, podendo causar a obstrução do bico de injeção e/ou extrusão. Para evitar esse problema, é possível utilizar um sistema de filtragem do PVC fundido antes que ele atinja a saída, mas essa iniciativa causa vários transtornos, pois é necessária limpeza freqüente nos filtros o que acarreta em várias paradas do processo produtivo. Já no caso do PET contaminado com PVC um dos problemas é que o PVC funde em temperatura menor que o PET, e o PVC vai se degradando até a fusão do PET, liberando HCl que, além de danificar os equipamentos, também permanece presente no ar causando sérios danos a saúde dos trabalhadores [59].

No produto final fabricado com o PET contaminado irão aparecer pontos escuros e estes se tornam pontos frágeis das peças. Polímeros como o PET e o PVC são hidrofóbicos por natureza, sendo assim, o ponto crucial para a separação desses dois resíduos poliméricos pós-consumo pelo método de flotação está em um método adequado de modificação da tensão superficial desses polímeros, fazendo com que um fique mais hidrofóbico que o outro [60].

3.5.4.1 Fatores que propiciam a degradação do PET em sistemas de flotação

Todo cuidado é pouco durante o processo de reciclagem do PET, pois apesar de todas as qualidades que ele possui, existem algumas limitações, isto é, ele degrada por hidrólise e em meios alcalinos (NaOH). Durante a reciclagem do PET existem várias etapas que exigem da máxima atenção, para manter a integridade do polímero, tais como a separação e seleção, a limpeza e a secagem e o armazenamento do PET após a reciclagem [12, 15]. Durante a seleção e separação do PET, é preciso que este tenha o mínimo de contaminantes possível, pois outros polímeros, resíduos de adesivos e outros contaminantes podem causar sérios danos ao material reciclado, desde contaminação cruzada com outros polímeros até a degradação do mesmo [12, 61].

No momento da limpeza, se faz necessária a utilização de detergentes ou desengordurantes para a remoção das impurezas impregnadas. Nesta etapa é comum a utilização de NaOH, porém em altas concentrações e elevadas temperaturas pode degradar o PET, levando a perda de propriedades como diminuição da viscosidade intrínseca, densidade entre outras. Após a limpeza, o PET deve passar para a etapa de enxágüe, por um ou mais banhos em água para a remoção de todos os resquícios de NaOH [34, 61].

A secagem deve ser realizada em temperaturas que não ultrapassem 100°C, pois estima-se que entre 100 e 120°C a degradação hidrolítica do PET ocorra 10.000 vezes mais rápida que a degradação térmica e que a velocidade dessa reação é

5.000 vezes maior que a oxidação do polímero. A secagem deve ser eficiente para que não fiquem resquícios de água e propiciem a futura degradação por hidrólise [61,62]. O armazenamento do material reciclado deve ser realizado em um local longe de umidade, pois conforme já descrito, esta propicia a hidrólise do PET [61].

A falta de cuidados durante o processo de reciclagem pode resultar em um produto final de baixa qualidade, pouca resistência e por conseqüência menor valor agregado [12, 63].

3.5.4.2 Energia de superfície

O PET e o PVC são por natureza polímeros hidrofóbicos, e por conseqüência possuem baixa energia de superfície. A proximidade entre as densidades e a hidrofobicidade impedem a separação do PET e PVC pelo método de flotação convencional. Para modificar essa característica, pode-se utilizar produtos que atuem por adsorção na superfície do polímero ou agentes ativos na superfície, esse método irá modificar a superfície do polímero sem alterar suas propriedades [61].

A energia de superfície é a tensão superficial existente na superfície de polímeros, líquidos entre outras. A modificação superficial pode ser realizada com produtos que atuem como removedores de sujidades e/ou umectantes; é muito comum o uso de soluções de NaOH e detergentes aniônicos. A utilização de soluções de NaOH está entre as mais utilizadas, pois além de possuir baixo custo, ela traz dois benefícios ao resíduo polimérico pós-consumo: primeiro age como solução de limpeza removendo os contaminantes da superfície do polímero e, segundo, ela age como modificador da energia superficial. Soluções de NaOH aumentam a polaridade, ou seja, diminuem a hidrofobicidade do PET enquanto a polaridade do PVC permanece praticamente inalterada. Porém, em altas concentrações e altas temperaturas ela atua como agente de degradação do PET [57, 61].

Além dos modificadores de superfície, normalmente são utilizados agentes tensoativos para melhorar a flotação dos polímeros. Os tensoativos funcionam como controladores de espuma e ao mesmo tempo melhoram a umectação e detergência na superfície dos polímeros. Os tensoativos mais utilizados são os não iônicos. Para misturas de polímeros pós-consumo como PET e PVC, normalmente são utilizados Metil isobutil carbinol (MIBC) e etileno glicol (EG) [64,65].

3.5.4.3 Ângulo de contato

O ângulo de contato é uma importante medida realizada para mostrar quanto o material polimérico é hidrofóbico ou hidrofílico. Com a medida do ângulo de contato é possível verificar a receptividade ou não a um líquido em sua superfície. O método mais utilizado para medir o ângulo de contato é o direto, o qual consiste na deposição de uma gota de um líquido conhecido sobre a superfície de um polímero, e na sequência é realizada a medida do perfil da gota. Quanto mais próximo de 180° for o ângulo entre o perfil da gota e a superfície, menor será a molhabilidade do polímero, e quanto mais espalhada ficar a gota, maior será o ângulo de contato, que pode chegar a 0° [66, 67]. A Figura 11, mostra o desenho de uma gota de um líquido sobre uma superfície plana, nela é possível visualizar os pontos onde são realizadas as medições para a medida do ângulo de contato.

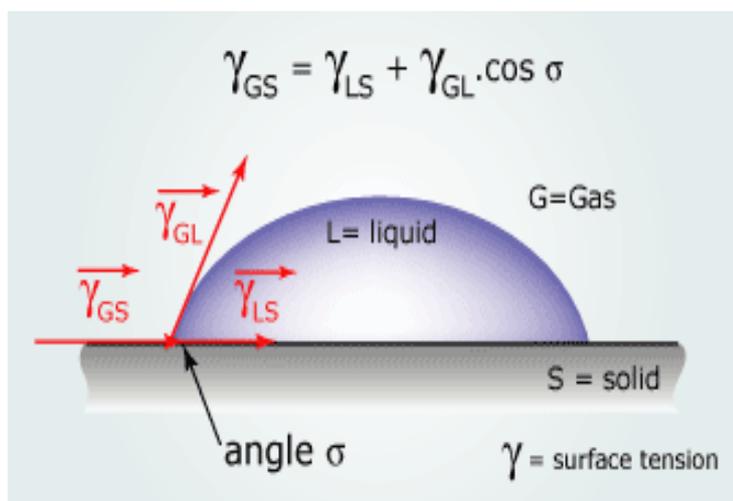


Figura 11: Ângulo de contato entre uma gota de um líquido e uma superfície sólida [68].

O ângulo de contato depende diretamente da energia de superfície do polímero e da tensão superficial do líquido utilizado. Em função da natureza hidrofóbica do PET e PVC, ambos apresentam semelhantes ângulos de contato: PVC 80 graus e PET 85 graus, assim como a energia de superfície não difere muito entre esses dois polímeros, PVC de 39 a 42 mN/m e PET de 42 a 43 mN/m, sendo necessária uma modificação superficial para a separação por flotação [64, 66].

4. EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os materiais bem como os métodos utilizados durante a realização deste estudo.

4.1 MATERIAIS

Na Tabela 4 estão descritos todos os materiais que foram utilizados, polímeros, reagentes e soluções.

Tabela 4: Materiais utilizados

Polímeros	Tratamento Termoquímico	Caracterização
PET (proveniente de Garrafas de refrigerante e água); PVC (proveniente de Blisters de remédios)	Solução de NaOH 1, 2 e 4% (NaOH PA Synt) ; Solução de detergente não-iônico (Base de detergente concentrada) nas concentrações de 1, 2 e 4% (Quimicamar)	Tetracloroetano PA (Sigma-Aldrich); Fenol PA (Synth); Álcool etílico (Synth); Álcool benzílico PA (NEON) ; Di-iodo metano (Sigma-Aldrich); MIBC PA (Sigma Aldrich) ; Clorofórmio PA (Synth); Solução NaOH 0,1N ; Fenolftaleína (Nuclear); Metanol PA (Synth);

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Seleção e preparação das amostras

O PET utilizado nesse estudo é proveniente de garrafas pós-consumo de refrigerante e de água mineral de diversas marcas, conforme mostra a Figura 12. Foram selecionadas apenas as garrafas de cor transparente, a opção de utilizar

apenas garrafas transparentes foi por esta ser encontrada em maior abundância que as garrafas de cor verde.



Figura 12: Garrafas de PET pós-consumo.

A preparação das amostras consistiu em uma pré-lavagem das garrafas (previamente foram removidas as tampas e os rótulos) com água corrente apenas para retirar o excesso de resíduos, na sequência elas foram secas a temperatura ambiente por 24 horas. Após a secagem, com o auxílio de uma tesoura foi removida a região próxima ao bico e o fundo das garrafas, o restante foi cortado na forma de *flakes* nas dimensões de aproximadamente 10x10mm para os ensaios de flotação, 40mm de diâmetro para os ensaios de ângulo de contato e tensão superficial e de 3x10mm para os demais ensaios, conforme mostra a Figura 13.

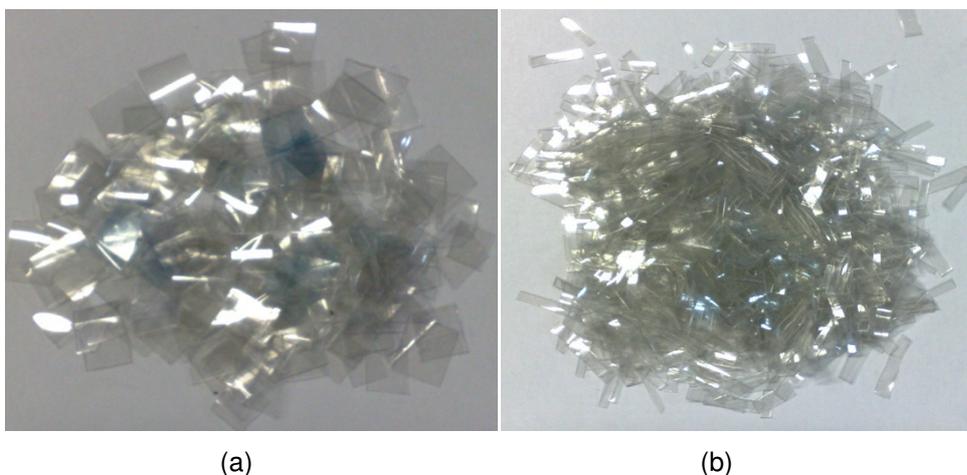


Figura 13: PET cortado para os ensaios (a) *flakes* de 10x10mm e (b) *flakes* de 3x4mm.

O PVC utilizado foi proveniente de *blisters* de remédios, conforme mostra a Figura 14. A opção pela utilização de *blisters* de remédios ao invés de garrafas de PVC foi pela dificuldade em identificar e encontrar garrafas de PVC e também pela maior facilidade em conseguir os *blisters de remédios*.

Para a utilização dos *blisters* foi necessária a remoção do filme de alumínio da superfície dos mesmos. A remoção do filme de alumínio foi feita manualmente, e só foram utilizados os *blisters* que não ficaram com nenhum resquício do filme. Na seqüência, com o auxílio de uma tesoura, eles foram cortados também no formato de *flakes* de aproximadamente 7x7mm.



Figura 14: *Blisters* de remédios.

A Figura 15 mostra esquematicamente como foi desenvolvida a pesquisa, assim como a preparação das amostras e os ensaios que foram realizados. Nela é possível visualizar quais foram os ensaios físicos, químicos, reológicos e térmicos aos quais as amostras foram submetidas.

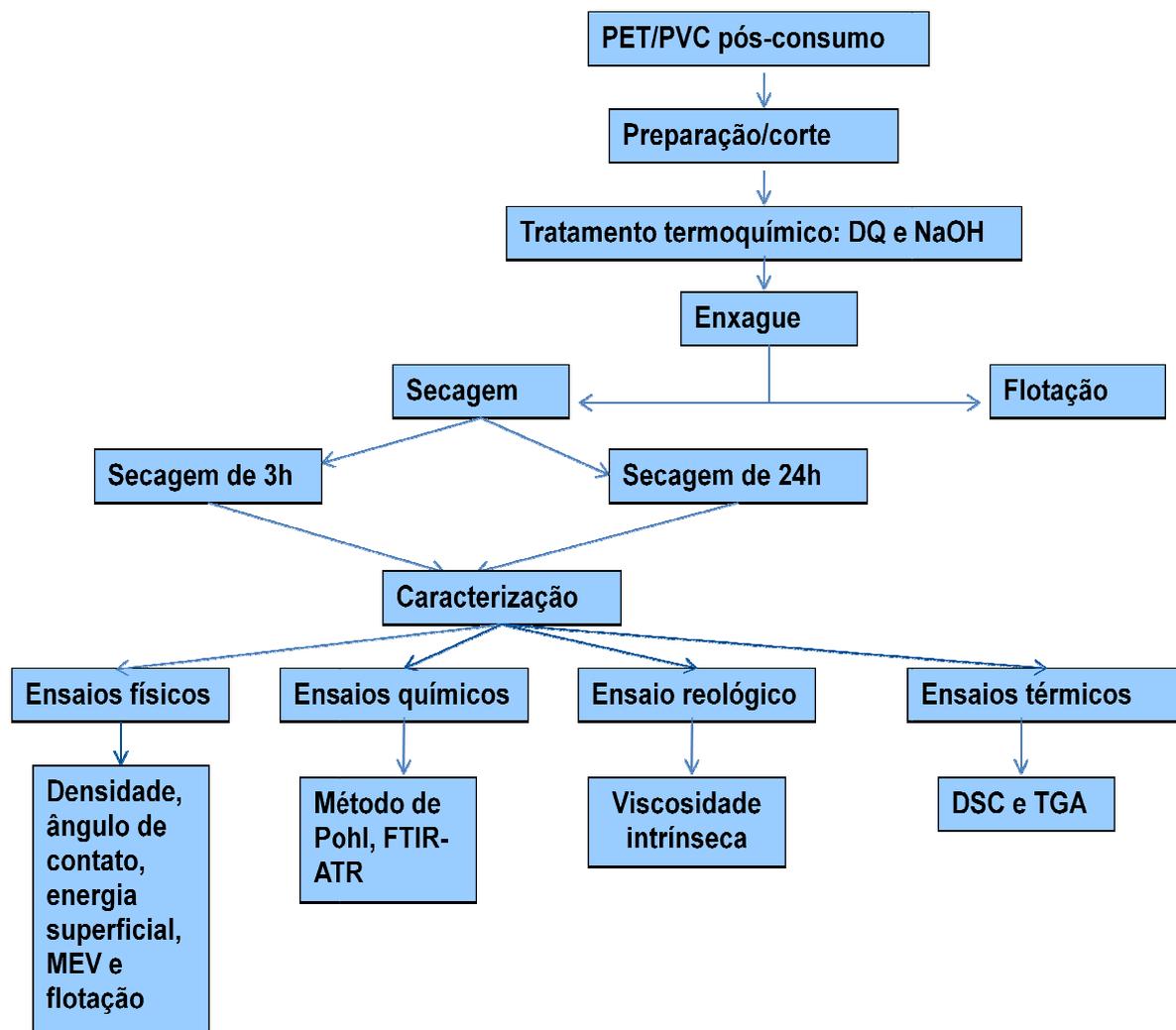


Figura 15: Fluxograma da pesquisa.

4.2.2 Tratamento termoquímico

Na Tabela 5 são mostradas as condições dos tratamentos termoquímicos aos quais as amostras foram submetidas. Após a lavagem, as amostras foram enxaguadas em água corrente por 3 minutos. Apenas as amostras utilizadas nos ensaios de flotação não foram submetidas à secagem, para as amostras utilizadas nos demais ensaios, a temperatura de secagem foi de 60°C para todas, o que diferiu entre elas foi o tempo de secagem, que para algumas foi de 3 horas e para outras de 24 horas. Cada amostra de PET pesava aproximadamente 12g, e, após o

tratamento cada uma foi identificada com um número e armazenada em recipientes individuais devidamente fechados e depositados em um dessecador.

Tabela 5: Condições de tratamento termoquímico das amostras.

Agente de limpeza	Concentração em massa	Tempo do banho (min)	Temperatura de lavagem (°C)	Temperatura de secagem (°C)	Tempo de secagem (h)
NaOH ou DQ	1,0	10	25	60	3
	2,0		60		24
	4,0				
	1,0	20	25	60	3
	2,0		60		24
	4,0				
	1,0	30	25	60	3
	2,0		60		24
	4,0				

Para o tratamento termoquímico foram utilizados um béquer de vidro de 250mL, uma chapa com aquecimento e agitação da marca Fisatom e um agitador magnético, após a lavagem, cada amostra foi enxaguada em água corrente com pH de aproximadamente 7. Na sequência elas foram submetidas à secagem, que foi realizada em uma estufa a temperatura de 60°C e com ventilação da marca De Leo Equipamentos.

Para as amostras submetidas ao ensaio de flotação, a etapa de secagem não foi realizada. Depois de enxaguadas, as amostras foram submetidas ao ensaio de flotação. A secagem das amostras para o ensaio de flotação não foi realizada, pois partiu-se do pressuposto que em uma indústria não será viável a secagem das amostras, porque será um gasto de energia desnecessário, assim como o tempo que será necessário esperar para realizar a etapa de flotação.

Para as amostras utilizadas no ensaio de ângulo de contato e tensão superficial, foi necessária a utilização de um dispositivo de PVC para prender a amostra de PET durante o banho, como mostrado na Figura 16; pois como a amostra era maior, durante a lavagem ela sempre ficava curvada, impossibilitando a realização do ensaio, já que para este é necessário que a amostra seja lisa e reta.

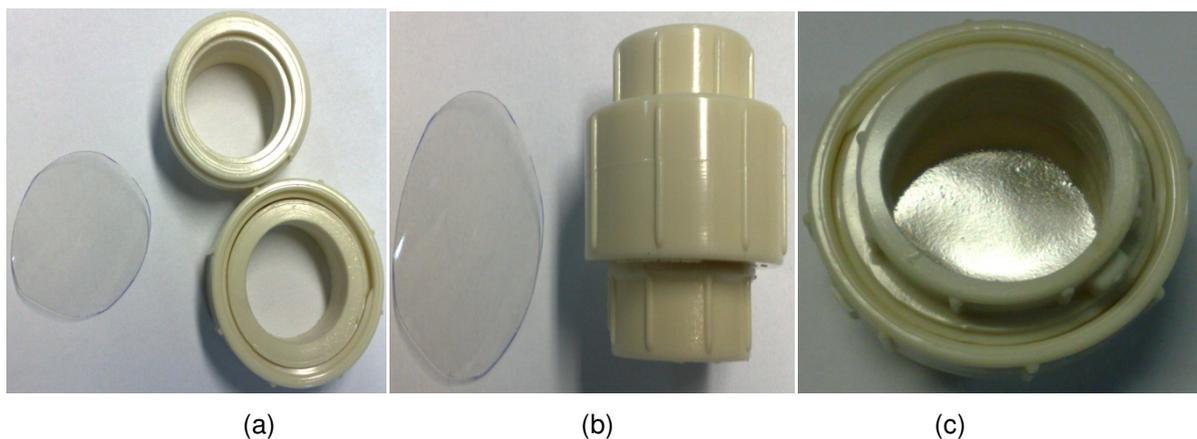


Figura 16: Dispositivo de PVC utilizado nos banhos das amostras de PET para os ensaios de ângulo de contato e tensão superficial, (a) amostra e dispositivo aberto, (b) amostra e dispositivo fechado e (c) dispositivo montado com a amostra em seu interior.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização das amostras foi realizada através de ensaios físicos, químicos, reológicos e térmicos, os quais serão descritos neste capítulo.

4.3.1 Ensaios físicos

4.3.1.1 Determinação da densidade

A densidade das amostras de PET foi determinada através do método de picnometria, baseada na norma NBR 11936. Os ensaios de densidade foram realizados com o auxílio de um picnômetro de vidro de 50mL, uma balança analítica da marca Precisa e modelo XT 220A e o meio líquido utilizado foi álcool etílico. Para as análises foram utilizadas amostras de aproximadamente 1g, conforme especificação da norma, as análises foram feitas em triplicatas.

4.3.1.2 Determinação do ângulo de contato

As medidas do ângulo de contato foram feitas com o equipamento goniômetro Ramé-Hart modelo 100-00, conforme a norma ASTM D 724-89. Os líquidos utilizados para o ensaio da gota sésil foram água deionizada com pH de aproximadamente 7,0 e di-iodometano (CH₂I₂). Para todas as amostras foram feitas 10 gotas de cada um dos líquidos, cada gota foi fotografada para posterior análise.

4.3.1.3 Determinação da energia superficial

Os valores obtidos nos ensaios de ângulo de contato foram utilizados para calcular a energia de superfície conforme a equação (1):

$$\gamma_t = \gamma^p + \gamma^d \dots \quad (1)$$

Onde γ_t é a energia total de superfície (T_t); γ^p (T_p) e γ^d (T_d) são o componente polar e disperso da energia de superfície respectivamente [69]. O cálculo de tensão superficial foi realizado com o software SurfTens 3.0.

4.3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para as análises de MEV foi utilizado um microscópio da marca Phillips modelo XL 30, operado a 10kV. As amostras foram fixadas sobre os porta amostras com fita dupla face e metalizadas com ouro. Foram feitas imagens com aumentos de 500, 1000 e 5000 vezes.

4.3.1.5 Determinação da eficiência de separação através do método de flotação

As amostras de flotação foram preparadas conforme as informações da Tabela 5, sendo utilizado para cada amostra de PET aproximadamente 10g e uma quantidade conhecida de PVC, 10 flackes. Porém, elas não foram secas em estufa, ou seja, após o enxágüe foram submetidas imediatamente ao ensaio de flotação. Para o ensaio de flotação foram utilizados: um béquer de 250 mL, uma seringa de 25mL e soluções de MIBC na concentração de 0,15% e pH 9,0. Cada amostra foi depositada no béquer com a solução e com o auxílio da seringa injetava-se ar no fundo do béquer. A eficiência de flotação foi realizada visualmente, através da contagem dos flackes de PVC que flutuaram, pois a quantidade de PVC na amostra era conhecida.

4.3.2 Ensaio químicos

4.3.2.1 Determinação dos grupos de COOH pelo método de Pohl

Para a identificação dos grupos COOH foi utilizado o Método de Pohl [65]. Para a realização da análise foram utilizados: um banho Maria da marca Solab, modelo SL 159, balões de vidro de 25ml, bureta de vidro de 10ml, béquer de vidro de 50ml, pipeta graduada de 5ml, álcool benzílico, clorofórmio, metanol, solução indicadora de fenolftaleína e solução de NaOH 0,1N [70]. O cálculo da quantidade de COOH foi determinado através da equação (2):

$$COOH = \left[\frac{(\text{quantidade titulada}) \times (10^{-6}) \times 0,1050 (\text{equivalente por litro})}{0,1500 \text{ gramas (quantidade da amostra)}} \right] \quad (2)$$

4.3.2.2 FTIR-ATR

Para avaliação da possível degradação do PET, foi utilizada a técnica de FTIR-ATR. A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho. A determinação da degradação das amostras foi realizada com transformada de Fourier. As análises foram realizadas com um espectrômetro modelo Spectrum 400 FT Mid-IR PerkinElmer com varredura de 4000 a 600 cm^{-1} . As leituras foram realizadas por absorvância à temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$).

4.3.3 Ensaio reológico

4.3.3.1 Determinação da viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca do PET após o tratamento termoquímico foi determinada a partir de soluções poliméricas das amostras de PET dissolvidas em solução de fenol/tetracloro etano (60/40%) a 110°C . Posteriormente a viscosidade intrínseca foi obtida com o auxílio de um viscosímetro capilar de Ostwald nº 150, o qual estava imerso em um banho maria à temperatura de 25°C e calculada conforme a norma ASTM D 4603-96.

4.3.4 Ensaios térmicos

4.3.4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O grau de cristalinidade do PET foi avaliado utilizando-se um calorímetro exploratório diferencial (DSC). Este método consiste na medida da energia utilizada

para fundir todos os cristais do polímero. O equipamento utilizado era da marca TA Instruments, modelo Q-20. As amostras (aproximadamente 5,6 mg) foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min em um intervalo de 20 a 280°C. O percentual de cristalinidade das amostras foi calculado pela equação (3):

$$\%C = \left[\frac{\Delta Hf_a}{\Delta Hf_{100\%}} \right] \quad (3)$$

Onde %C é o percentual de cristalinidade, ΔHf_a é o calor de fusão da amostra em estudo, e $\Delta Hf_{100\%}$ é o calor de fusão do mesmo polímero com 100% de cristalinidade [71].

4.3.4.2 TGA

O estudo de degradação térmica foi realizado em um equipamento termogravimétrico modelo 2050 da TA Instruments, em uma faixa de temperatura de 25°C a 800°C, em uma taxa de aquecimento de 20°C/min, em cadinho de alumina, sob atmosfera de N₂ (50 mL.min⁻¹).

5. RESULTADOS DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e a discussão dos resultados obtidos durante toda a pesquisa. As informações serão mostrados na forma de gráficos, tabelas, fotos entre outros.

5.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

5.1.1 Densidade

Conforme Carvalho *et al* (2007) [72], as condições nas quais os resíduos plásticos são armazenados até o momento em que chegam as indústrias de reciclagem faz com que ocorra o início da degradação dos mesmos, isso ocorre em função de que a maioria dos resíduos plásticos pós-consumo são armazenados com restos de alimentos, em locais úmidos e não apropriados. Shen *et al* (2010) [73], dizem que atualmente um dos grandes problemas da reciclagem é a conservação inadequada dos resíduos poliméricos pós-consumo, ele enfatiza que em função do descaso com o resíduo, esse acaba sofrendo sérios danos, tais como diminuição da densidade, viscosidade dentre outros problemas.

A Tabela 6 mostra os resultados de densidade das amostras de PET submetidas ao tratamento químico com temperatura de 25°C. É possível observar um decréscimo maior nas amostras tratadas com NaOH, e entre estas foi verificada que a amostra tratada com 4% NaOH, tempo de banho de 30 min e tempo de secagem de 3h, apresentou uma densidade levemente menor, 1,291g/cm³, este fato pode ser indicativo de degradação hidrolítica do PET, bem como inchamento destes pelos íons de solução de NaOH e com o aumento do volume livre entre as cadeias poliméricas, devido a pré-disposição que o PET possui de degradar-se em meio úmido. A literatura mostra que quando há resquícios de umidade no PET, sendo ele

virgem ou reciclado, há uma elevada tendência a degradação por hidrólise, visto que a amostra que apresentou menor densidade está entre as que tiveram secagem de apenas 3h [34, 61].

Tabela 6: Resultados da densidade das amostras lavadas a temperatura de 25°C.

Tempo de secagem (h)	Tempo do banho (min)	Densidade (g/cm ³)					
		Detergente DT			NaOH		
		1%	2%	4%	1%	2%	4%
3	10	1,325±0,002	1,307±0,004	1,355±0,008	1,335±0,019	1,273±0,013	1,324±0,023
	20	1,329±0,012	1,323±0,003	1,337±0,008	1,300±0,006	1,296±0,07	1,320±0,007
	30	1,331±0,005	1,348±0,006	1,354±0,003	1,317±0,003	1,308±0,002	1,291±0,014
24	10	1,338±0,004	1,334±0,013	1,325±0,006	1,310±0,007	1,323±0,005	1,314±0,009
	20	1,334±0,007	1,352±0,010	1,341±0,003	1,355±0,007	1,293±0,004	1,300±0,049
	30	1,332±0,004	1,334±0,006	1,344±0,005	1,326±0,011	1,310±0,012	1,334±0,006

Conforme já citado no parágrafo anterior, é possível observar que com exceção da amostra lavada com NaOH e concentração de 1%, todas as demais tratadas com NaOH apresentaram densidades mais baixas que as tratadas com DT. Isso ocorreu pelo fato da maior probabilidade do PET reagir em soluções de NaOH [61]. Já as amostras tratadas com DT não apresentaram grandes diminuições de densidade.

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos com o tratamento químico realizado à temperatura de 60°C, onde é possível verificar que a densidade das amostras de PET tratados com DT apresentaram valores entre 1,316 a 1,355 g/cm³, enquanto as amostras tratadas com NaOH entre 1,295 a 1,341 g/cm³, sendo estes últimos ligeiramente menores do que os tratados em DT. De acordo com a literatura, Spinacé e De Paoli (2005) [15], possivelmente a diminuição dos valores tenha sido ocasionada pelo maior volume livre entre as cadeias devido a presença de NaOH aquoso presente nas mesmas.

Tabela 7: Resultados da densidade das amostras lavadas a temperatura de 60°C.

Tempo de secagem (h)	Tempo do banho (min)	Densidade (g/cm ³)					
		Detergente DT			NaOH		
		1%	2%	4%	1%	2%	4%
3	10	1,322±0,014	1,330±0,008	1,325±0,002	1,323±0,003	1,316±0,005	1,321±0,006
	20	1,345±0,011	1,316±0,005	1,316±0,019	1,300±0,006	1,320±0,007	1,306±0,008
	30	1,337±0,17	1,328±0,010	1,355±0,024	1,333±0,032	1,312±0,007	1,325±0,005
24	10	1,325±0,004	1,341±0,008	1,340±0,003	1,301±0,010	1,306±0,015	1,319±0,026
	20	1,329±0,001	1,333±0,006	1,326±0,012	1,316±0,008	1,327±0,046	1,314±0,027
	30	1,340±0,025	1,333±0,018	1,317±0,008	1,341±0,019	1,295±0,005	1,317±0,005

É possível verificar novamente a diminuição na densidade das amostras tratadas com NaOH, comprovando as informações obtidas na literatura, de que a combinação de água, NaOH e elevadas temperaturas aceleram o processo de degradação hidrolítica (química) do PET. Assim, comprovando a diminuição da densidade das amostras de PET conforme descrito em Romão *et al* (2009) [34] e Mancini e Zanin (2002) [61].

5.1.2 Propriedades de superfície

5.1.2.1 Ângulo de contato

A literatura, Drelich *et al* (1996) [74], mostra que o ângulo de contato pode ser medido de 3 formas diferentes: i) superfície-líquido (estático), o qual ocorre quando a amostra não está submersa no líquido, ou seja, uma gota de líquido é depositada na superfície da amostra; ii) superfície-gás (estático), neste caso, a amostra fica na superfície do líquido presa em um suporte e um gás é injetado no líquido e iii) superfície-gás, para esta forma de medida do ângulo de contato, a

amostra fica na superfície do líquido, solta, e um gás é injetado no líquido, as bolhas de gás irão ficar presas na superfície da amostra.

Para o presente estudo, foi utilizada a primeira forma descrita, dentre as três formas de medidas do ângulo de contato. Quando o líquido é água a literatura indica que os valores dos ângulos de contato diminuem após o tratamento termoquímico, conforme segue: PET de 45-48° para 38-40° e PVC de 56-60° para 42-45°. Sendo que, esses valores são indicados para amostras submetidas a prévio tratamento termoquímico com soluções de NaOH e detergentes, justificando dessa forma a escolha dos tratamentos termoquímicos utilizados no presente estudo, o qual conforme descrito na literatura e comprovado nos resultados apresentados nas tabelas e gráficos que seguem, modificam a tensão superficial do PET e PVC [65, 66, 75].

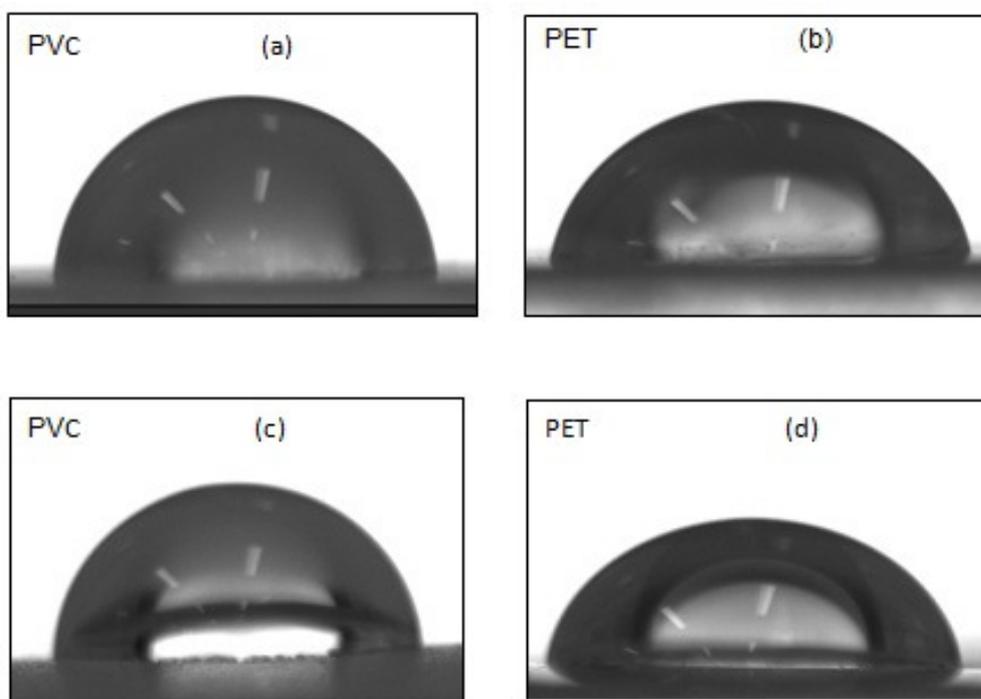


Figura 17: Gotas de água sobre substrato polimérico tratados com solução de NaOH 1%, a 25°C e tempo de banho de: (a) PVC-10 min; (b) PET-10 min; (c) PVC-30 min; e (d) PET-30min.

Para avaliar as mudanças físicas e químicas na superfície do PET e PVC após tratamento químico, na Figura 17 são apresentadas as imagens de gotas de água na superfície das amostras de PET e PVC tratadas com solução de NaOH 1% e temperatura de 25°C. Observa-se nas Figura 17 (a) e (c) que as amostras de PVC

são mais hidrofóbicas do que as de PET devido ao menor espalhamento da gota de água sobre a superfície da amostra quando comparado com o formato das gotas na superfície de PET (Figura 17 (b) e (d)). Portanto, os ângulos de contacto da água com a superfície do PVC são maiores do que as de PET.

Na Figura 18 são mostradas as imagens das gotas de água nos substratos de PVC e PET após tratamento com solução de NaOH 4%, por 30 minutos e com uma maior temperatura de banho (60°C), onde também é observado que o formato da gota mais espalhada é na superfície sólida correspondente ao PET

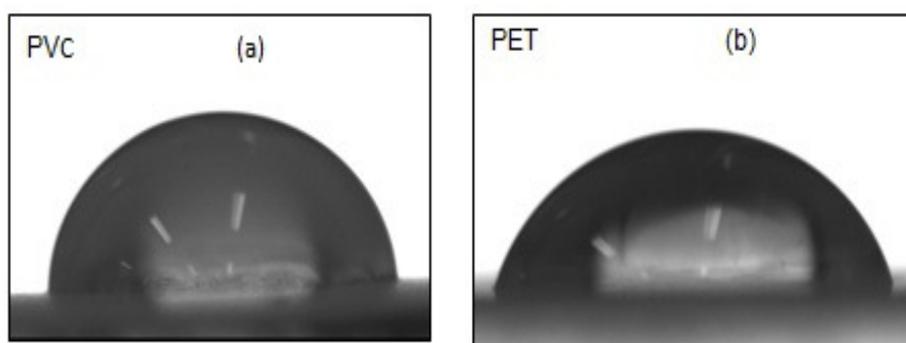
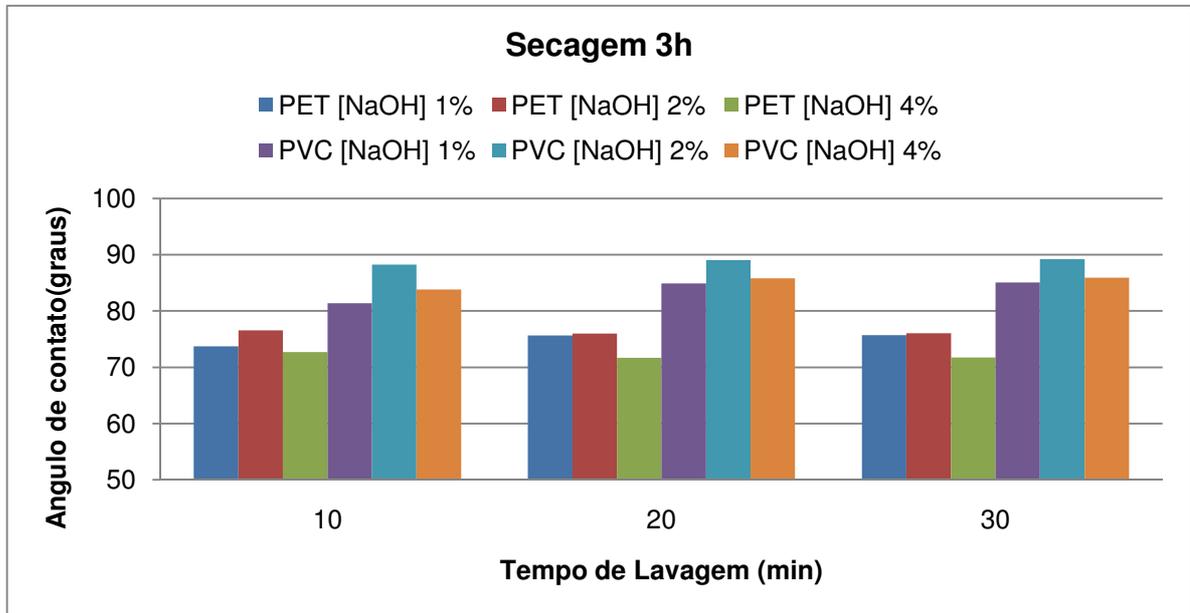


Figura 18: Gota de água sobre substrato polimérico tratado com solução de NaOH 4%, a 80°C e tempo de banho de: (a) PVC, 30 min; (b) PET 30 min.

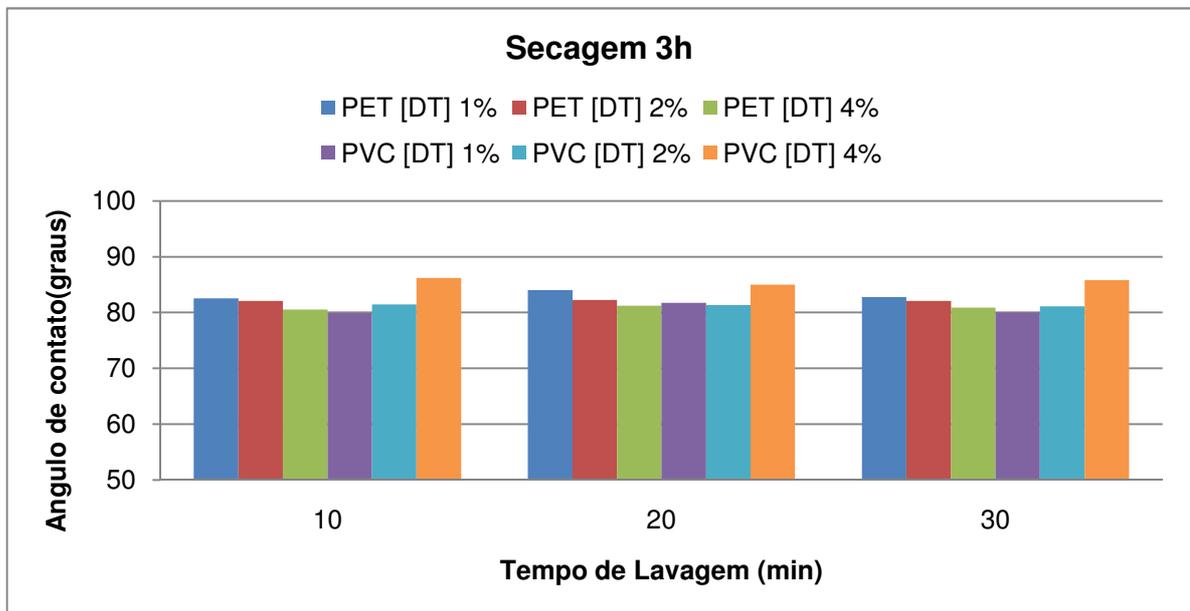
Comparando o formato das imagens das gotas de água na superfície do substrato, é possível verificar que o aumento da concentração de NaOH de 1% para 4% e da temperatura de 25°C para 80°C influenciou na diminuição do ângulo de contato de água com a superfície polimérica de ambos, pois é visualizado um maior espalhamento da gota. Resultado interessante que pode estar indicando variações na energia superficial do substrato polimérico.

Na Figura 19 (a) e (b) e Figura 20 (a) e (b) são apresentados os resultados das médias dos ângulos de contato das amostras (PET e PVC) tratadas em temperatura de 25°C e secas a 3 e 24h respectivamente. Em ambas as figuras são possíveis verificar que, na maioria das amostras, os maiores valores de ângulo de contato são apresentados pelas amostras de PVC, resultado que indica pouca molhabilidade, característico de uma superfície hidrofóbica. Também é possível verificar que as amostras de PET tratadas com NaOH apresentam os menores

valores, o que novamente comprova a eficiência da modificação superficial realizada pelas soluções de NaOH.

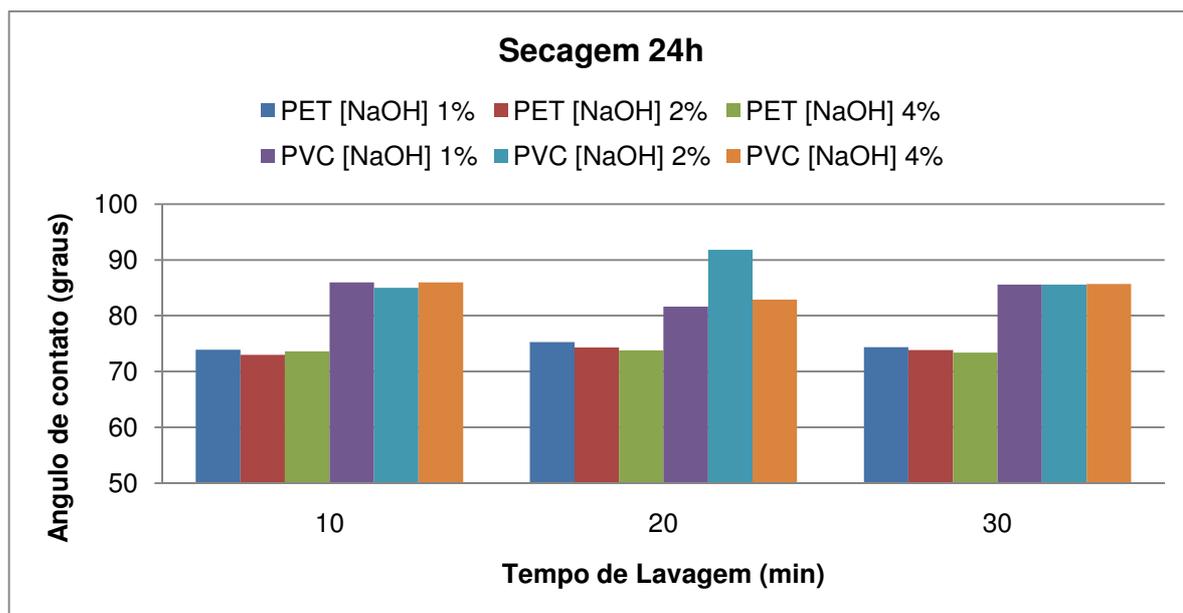


(a)

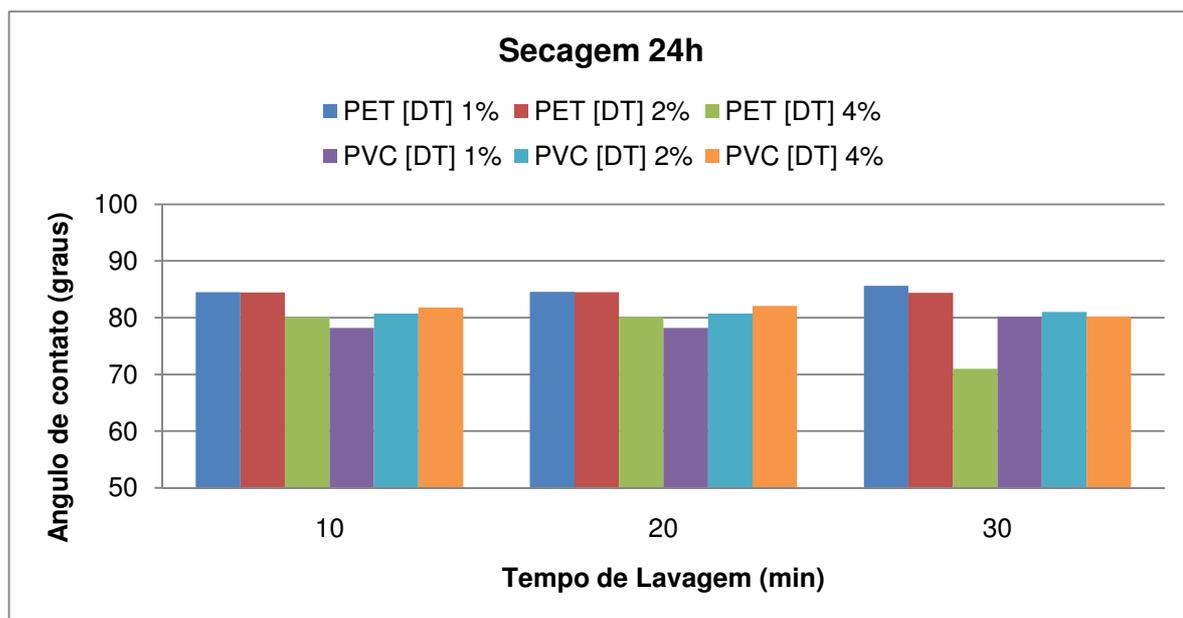


(b)

Figura 19: Ângulo de contato das amostras tratadas à temperatura de 25°C e secagem de 3 horas, (a) NaOH e (b) DT



(a)

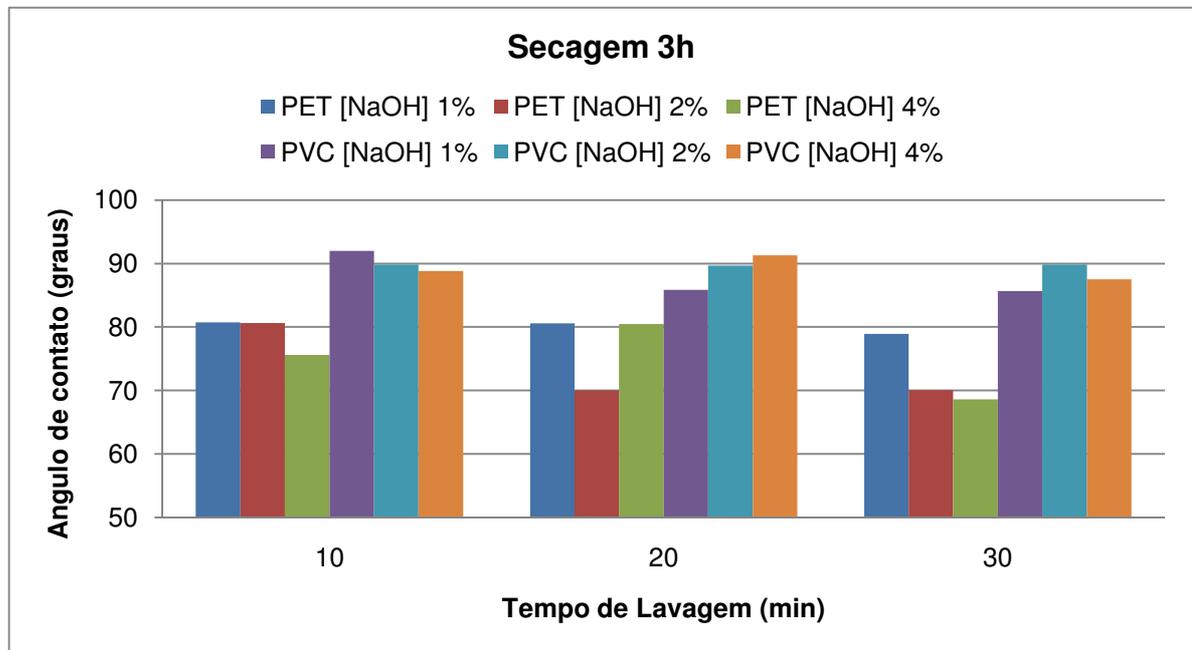


(b)

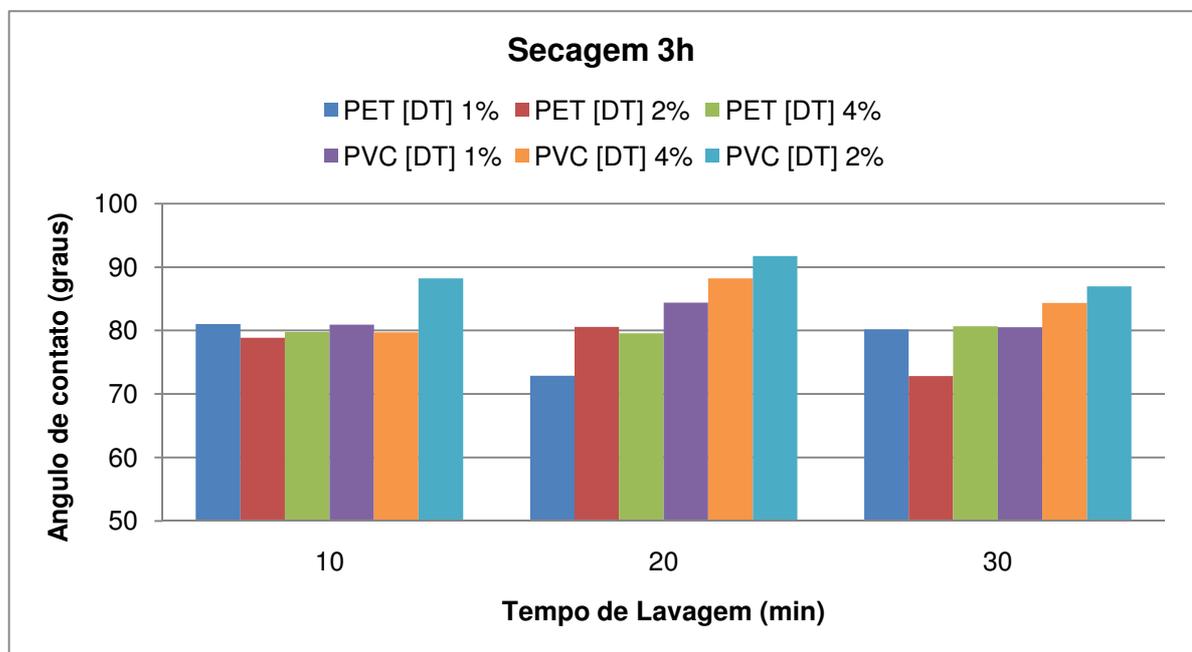
Figura 20: Ângulo de contato das amostras tratadas à temperatura de 25°C e secagem de 24 horas, (a) NaOH e (b) DT.

A Figura 21 (a) e (b) e Figura 22 (a) e (b) mostram as médias de ângulo de contato das amostras (PET e PVC) tratadas em temperatura de 60°C e secas a 3 e 24h respectivamente. Também é possível verificar que os resultados mais uniformes de ângulo de contato foram apresentados pelas amostras com secagem de 24h, fato

que pode ter ocorrido em função do maior tempo de secagem que por sua vez deixa o mínimo de umidade na superfície do PVC, o que aumenta a hidrofobicidade do PVC.

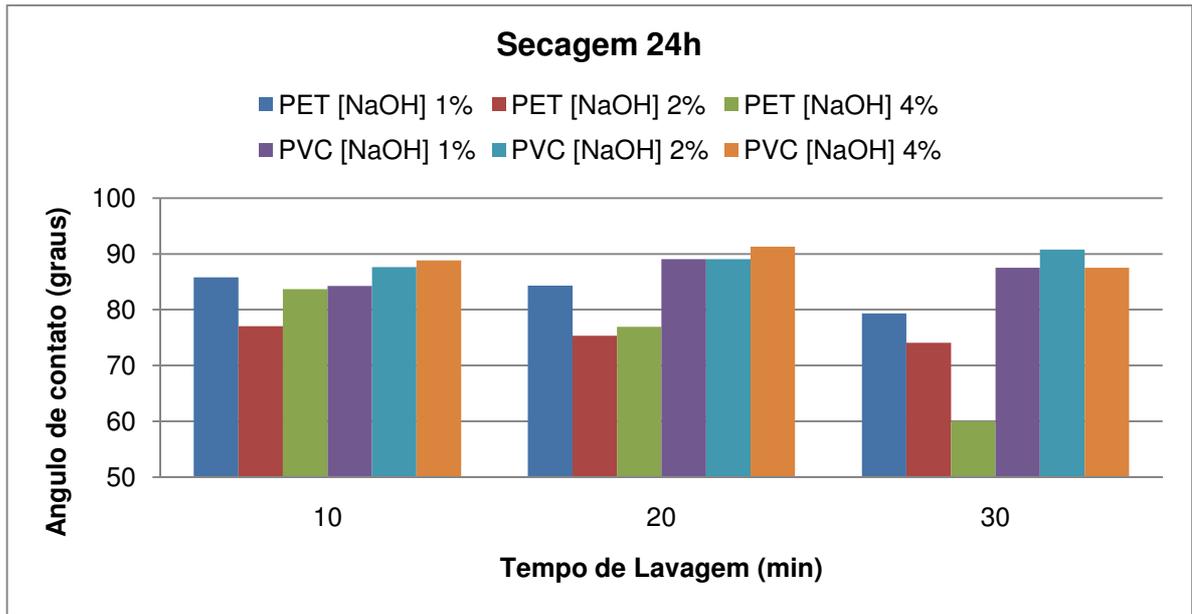


(a)

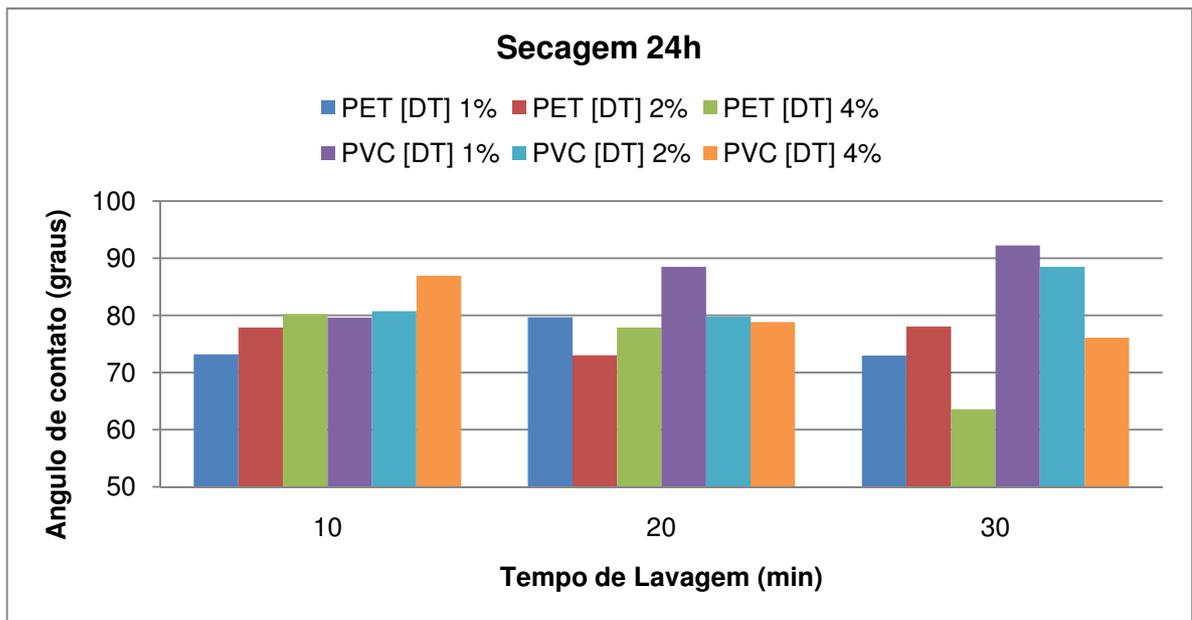


(b)

Figura 21: Ângulo de contato das amostras tratadas à temperatura de 60°C e secagem de 3 horas, (a) NaOH e (b) DT.



(a)



(b)

Figura 22: Ângulo de contato das amostras tratadas à temperatura de 60°C e secagem de 24 horas, (a) NaOH e (b) DT.

5.1.2.2 Energia de superfície

Kwok (2000) [67] e Owens e Wendt(1969) [76], escrevem que a utilização de diferentes líquidos, normalmente dois, são necessários para a realização dos cálculos das componentes polar e dispersa. Essas componentes são extremamente necessárias para a identificação de possíveis modificações físicas e químicas que ocorram na superfície do polímero após o tratamento termoquímico, conforme apresentados nas tabelas que seguem.

Tabela 8 : Energia de superfície da componente polar, dispersa e total do PET tratado com temperatura de 25°C.

Tempo de secagem (h)	Tempo do banho (min)	Concentração da solução (%)	PET					
			Detergente DT			NaOH		
			γ_p	γ_d	γ_t	γ_p	γ_d	γ_t
3	10	1	9,31	32,14	41,44	12,66	32,65	45,31
			9,65	32,98	41,67	11,86	32,09	43,96
			9,34	32,65	41,78	11,48	32,29	43,69
	20	2	9,45	32,89	41,78	11,77	32,30	44,53
			9,32	32,64	41,89	11,85	33,49	45,34
			9,55	32,84	41,89	11,34	33,89	45,43
	30	4	9,09	30,79	39,88	13,12	32,34	46,02
			9,23	30,38	39,76	13,74	33,27	46,81
			9,48	30,23	39,75	13,94	33,84	46,18
24	10	1	7,47	31,56	39,03	13,53	33,30	45,74
			7,98	31,64	39,76	11,18	33,95	45,87
			7,01	31,58	39,65	13,88	33,38	45,78
	20	2	11,28	26,07	37,35	12,85	31,22	44,08
			11,34	26,87	37,65	12,84	31,26	43,86
			11,58	26,87	37,98	12,28	31,39	44,38
	30	4	14,29	18,51	32,80	12,06	32,00	44,06
			14,76	18,23	32,54	13,04	31,60	44,65
			16,54	23,36	39,90	12,92	32,09	44,88

Nas Tabela 8 e Tabela 9 é possível verificar que a tensão superficial das amostras de PET foi superior as de PVC. Observa-se também que as amostras tratadas com NaOH apresentaram maior energia superficial do que as tratadas com DT. Estes resultados podem indicar a influência que o produto de limpeza exerce

sobre a superfície do substrato, não somente no nível físico (rugosidade avaliado pela componente dispersa (γ_d) da energia superficial), se não também do nível químico, pela formação de maior concentração de grupos funcionais que elevam a componente polar (γ_p) da energia superficial do polímero. Por conseqüência, tanto a γ_p como a γ_d aumentaram para as amostras tratadas.

Tabela 9: Energia de superfície da componente polar, dispersa e total do PVC tratado com temperatura de 25°C.

Tempo de secagem (h)	Tempo do banho (min)	Concentração da solução (%)	PVC					
			Detergente DT			NaOH		
			γ_p	γ_d	γ_t	γ_p	γ_d	γ_t
3	10	1	9,81	32,63	42,44	9,95	28,85	38,80
			9,54	32,89	42,65	8,15	30,82	38,95
			9,23	32,65	42,42	8,28	30,45	38,94
	20	2	9,53	32,45	42,69	6,04	33,56	39,60
			9,32	32,32	42,81	7,01	28,56	35,57
			9,44	32,89	42,45	7,32	28,69	35,64
	30	4	7,34	33,55	40,89	9,44	28,31	37,75
			7,98	33,76	40,12	7,98	30,88	38,87
			9,67	33,42	42,99	7,84	30,72	38,72
24	10	1	10,85	29,50	43,46	7,93	29,38	39,89
			10,45	29,08	43,89	10,20	29,16	39,39
			10,34	29,45	43,51	7,88	29,42	39,47
	20	2	10,97	28,07	39,04	7,76	30,31	38,71
			10,47	28,69	39,54	6,39	31,09	36,48
			10,76	28,77	39,43	7,56	30,33	38,28
	30	4	8,88	30,77	39,65	7,87	30,36	38,23
			9,01	30,12	39,65	9,51	25,95	37,99
			9,97	31,45	44,70	7,95	30,38	38,54

Comparando os valores das energias superficiais totais das amostras de PET e PVC, observa-se que as de PET (DT) encontram-se na faixa de 37-41 J/m e do PET (NaOH) de 43-46 J/m e as do PVC (DT) foram de 39-42 J/m e do PVC (NaOH) de 35-38 J/m. Resultados interessantes que mostram que a superfície do PVC é menos sensível a agressão da solução de NaOH, mantendo uma energia superficial menor do que a do PET e que esta característica pode favorecer a separação por flotação.

Este comportamento pode ter ocorrido devido à presença do oxigênio na cadeia principal do PET, o qual cria sítios ativos de mobilidades e sensibilidade ao tratamento termoquímico oxidativo, originando-se degradação hidrolítica com possível formação de grupos polares (C=O, COO, OH) e por sua vez elevando a γ_p e γ_d .

Tabela 10: Energia de superfície da componente polar, dispersa e total do PET tratado com temperatura de 60°C.

Tempo de secagem (h)	Tempo do banho (min)	concentração da solução (%)	PET					
			Detergente DT			NaOH		
			γ_p	γ_d	γ_t	γ_p	γ_d	γ_t
3	10	1	9,31	32,14	41,44	10,86	33,47	43,34
			10,46	30,89	41,35	10,84	33,56	43,34
			11,89	31,97	44,89	10,10	33,22	43,62
	20	2	10,04	30,99	41,05	9,24	34,45	43,24
			14,83	28,63	43,47	13,65	33,48	48,29
			11,45	30,60	41,67	13,32	33,84	48,09
	30	4	10,89	31,78	42,67	9,45	34,59	43,28
			11,06	31,38	41,28	9,12	34,85	43,99
			10,98	30,48	41,87	14,55	33,22	46,85
24	10	1	11,77	31,76	43,55	8,01	34,43	42,87
			10,76	30,56	41,89	7,81	34,72	42,53
			14,89	28,46	43,52	10,22	33,42	43,77
	20	2	11,69	31,41	44,35	11,58	33,76	42,78
			10,89	31,87	42,89	11,85	33,71	42,50
			11,15	31,57	41,38	12,77	33,30	45,47
	30	4	11,60	30,07	41,67	11,82	32,45	44,98
			11,75	31,52	43,89	11,31	32,85	44,16
			19,58	26,85	46,43	20,11	30,01	50,13

Conforme mostram as Tabela 10 e Tabela 11 os maiores valores de γ_t das amostras de PET foram obtidos nas situações mais críticas e com secagem de 24h, o que deixa mais claro que: quanto mais drásticas as condições de tratamento termoquímico maior é a modificação superficial do PET. E que essa diferença de γ_t propicia a flotação do PVC em função de sua alta hidrofobicidade, ou seja, baixa γ_t , ao contrário do PET, que a sua maior γ_t torna a sua superfície mais molhável, levando os *flakes* ao afundamento.

Tabela 11: Energia de superfície da componente polar, dispersa e total do PVC tratado com temperatura de 60°C.

Tempo de secagem (h)	Tempo do banho (min)	concentração da solução (%)	PVC					
			Detergente DT			NaOH		
			γ_p	γ_d	γ_t	γ_p	γ_d	γ_t
3	10	1	9,81	32,63	42,44	9,42	32,83	41,63
			11,44	20,00	31,44	7,12	32,44	40,20
			11,64	25,65	31,59	7,48	32,60	40,02
	20	2	6,65	31,75	38,29	6,89	34,88	41,43
			6,43	24,22	30,65	5,55	33,89	39,64
			9,62	23,87	33,89	5,74	33,31	39,96
	30	4	10,84	28,80	39,64	5,51	31,82	38,76
			8,90	23,18	32,08	5,10	31,44	38,91
			11,98	22,08	31,67	6,76	33,60	40,36
24	10	1	10,82	28,76	39,58	5,82	34,78	40,49
			6,98	31,98	38,65	5,60	34,77	40,38
			6,88	24,76	30,89	4,86	39,85	41,51
	20	2	11,31	25,79	37,17	6,48	34,29	41,75
			10,56	28,00	39,67	5,87	29,93	35,82
			8,13	23,65	32,65	6,26	28,38	34,36
	30	4	9,75	23,51	33,27	6,95	34,52	41,98
			10,54	28,67	39,43	6,45	34,92	41,37
			12,80	30,67	43,46	7,66	34,41	42,08

5.1.2.3 Ensaios de Flotação

Segundo a literatura, Pascoe e O`Conel (2003) [77] e Marque e Tenorio (2000) [78], os agentes de limpeza mais indicados para a modificação da energia de superfície do PET e do PVC são NaOH e surfactantes, os quais agem na superfície dos polímeros, deixando-os mais hidrofílicos, que é o caso do PET, e mais hidrofóbico, que é o caso do PVC. Sendo que, essa modificação superficial é essencial para que ocorra a separação por flotação.

Conforme Carvalho *et al* (2007) [72] e Pascoe e O`Conel (2003) [79], a solução utilizada nos processos de separação por flotação devem possuir pH de aproximadamente 9 e além de água, devem ser usados agentes tensoativos, sendo

os mais indicados etileno glicol e MIBC. A concentração dessas soluções não deve ultrapassar 2%. Drelich *et al* (1996) [74] indicam que soluções com concentrações elevadas de tensoativos propiciam maior formação de bolhas assim como maior probabilidade das bolhas de ar aderirem a superfície do PET e fazer com que esse também flutue.

Para confirmar a influência da mudança da energia superficial na superfície do PET e PVC nas diversas condições de tratamento termoquímico, o ensaio de flotação em solução com tensoativo MIBC 0,15% e pH 9,0 mostrará a eficiência de separação do PVC no PET. Foi constatado que mesmo com a degradação hidrolítica e química causada no PET, os melhores resultados de flotação foram obtidos com as amostras tratadas com solução de NaOH, conforme mostra a Figura 23. Observam-se os flocos de PVC (amarelos) flutuando em solução de tensoativo MIBC.

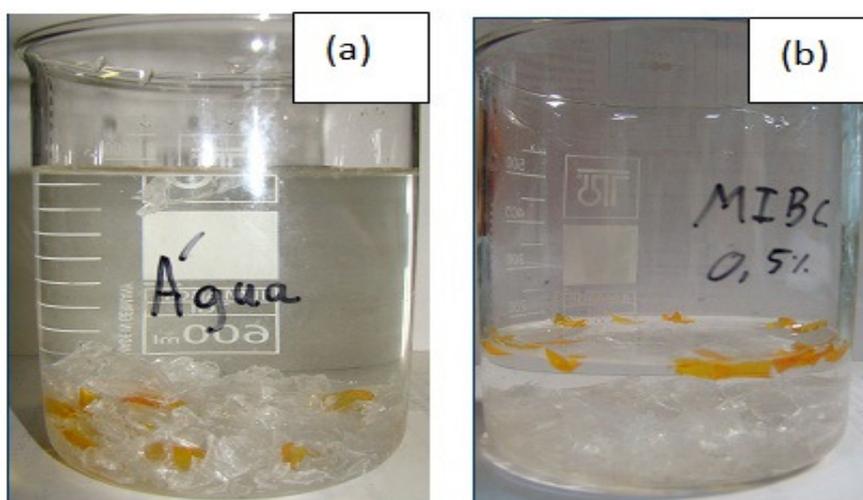


Figura 23: Flakes de PET e PVC após ensaio de flotação em (a) água e (b) solução de MIBC, 0,5%.

Os resultados da eficiência de separação do PVC no PET, obtidos do ensaio de flotação das amostras de PET/PVC, tratados em solução de NaOH são mostrados na Figura 24. Observa-se que as amostras tratadas em condições mais drásticas, como é o caso da tratada com solução de NaOH 4%, a 60°C e 20min de lavagem, apresentou 100% de separação do PVC, enquanto que as tratadas com menor temperatura e concentração não foram tão eficientes. Conforme Shen *et al* (2002) [80], quando os polímeros pós-consumo são submetidos a situações

drásticas de tratamento e ocorre degradação severa em sua superfície, estes tendem a se separar dos demais polímeros com maior facilidade em sistemas de separação por flotação.

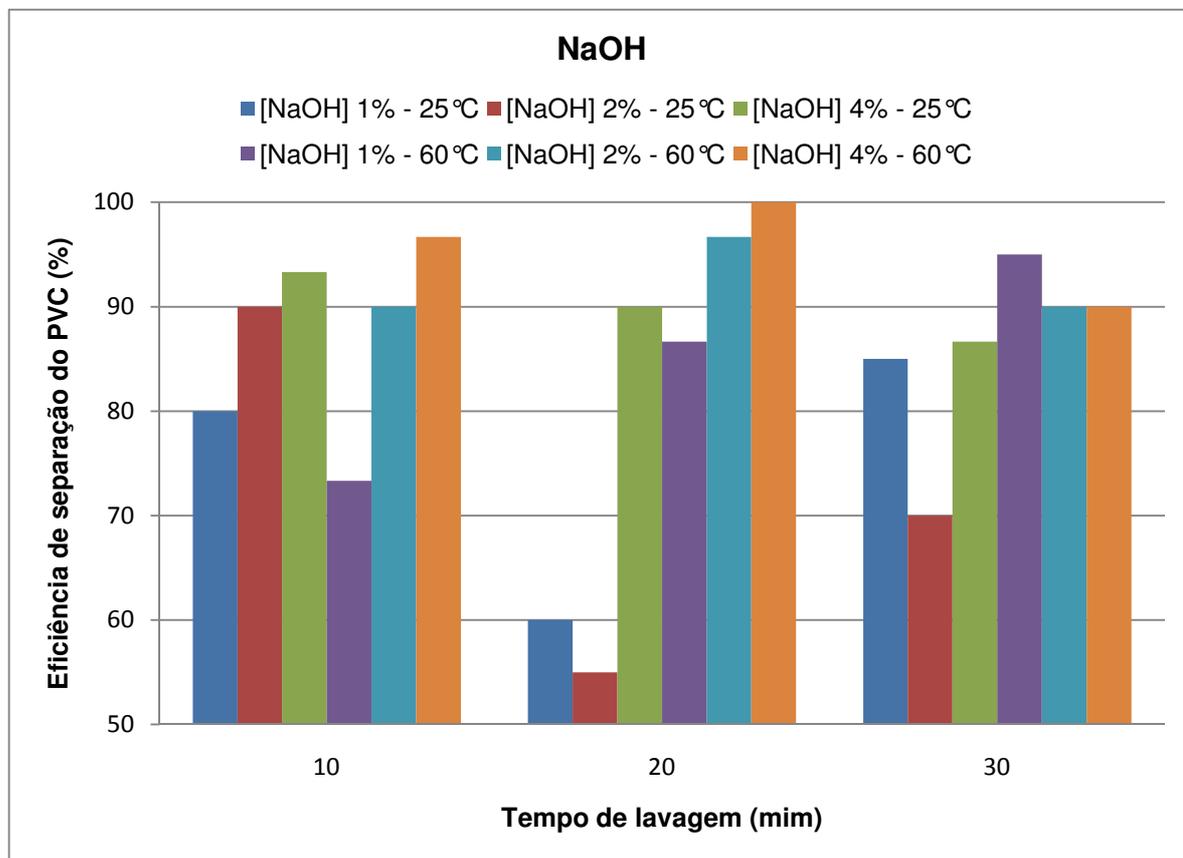


Figura 24: Eficiência da separação do PVC em misturas com PET e tratadas com solução de NaOH.

A Figura 25 mostra a eficiência de separação do PVC no PET, obtidos do ensaio de flotação das amostras de PET/PVC, tratados com DT, onde observa-se que não apresentaram resultados tão eficientes quanto as tratadas com NaOH, o que é perfeitamente explicado pelo fato de que o tratamento com NaOH além de ocasionar degradação hidrolítica, agride a superfície do PET deixando-o mais hidrofílico do que o PVC. Em função das amostras de PET serem mais sensíveis que as de PVC, faz com que por sua vez, o PVC flutue com maior facilidade, pois este não sofre grandes mudanças de energia superficial quando tratado com soluções de NaOH.

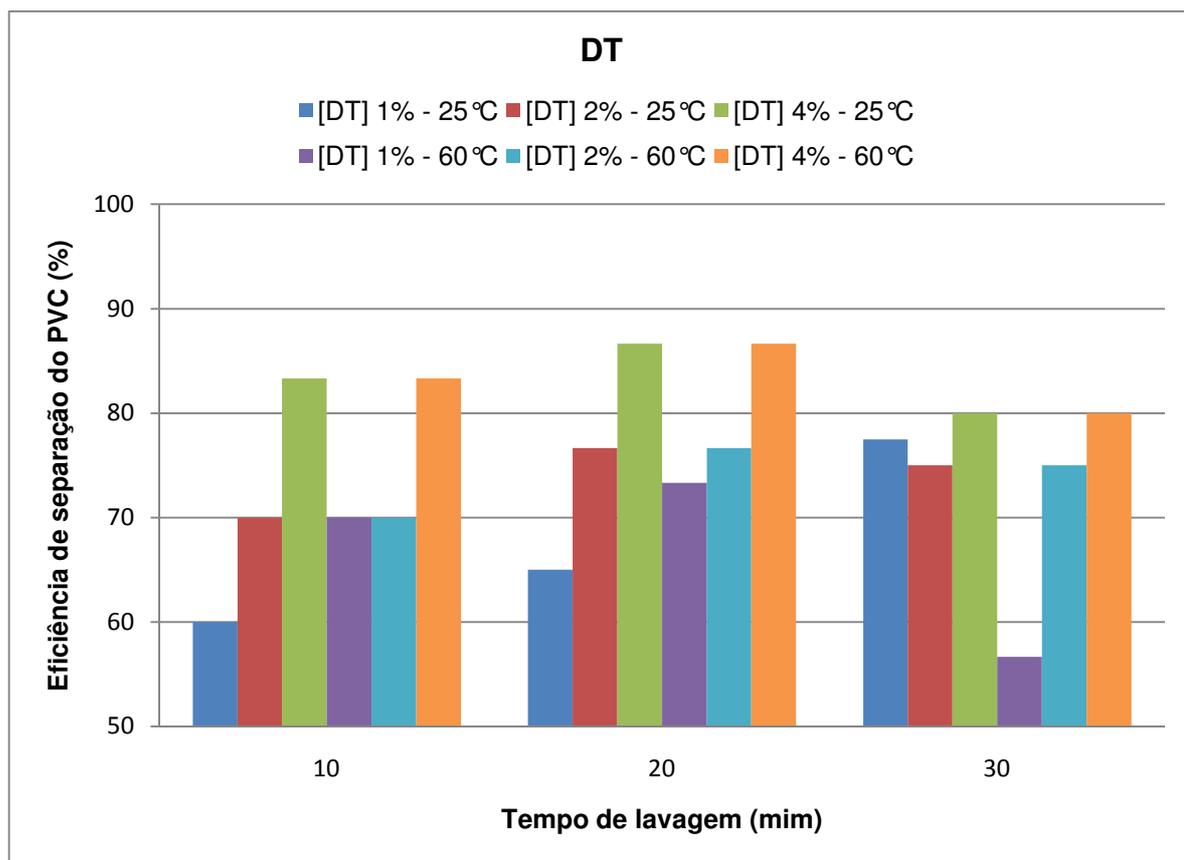


Figura 25: Eficiência da separação do PVC em misturas com PET e tratadas com solução de DT.

5.1.2.4 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Para avaliar a influência do tratamento termoquímico na morfologia da superfície dos polímeros tratados, micrografias de MEV com ampliações de 1000 e 5000 vezes foram realizadas, onde foi possível verificar mudanças diferenciáveis como serão mostradas as continuações.

Na Figura 26 são mostradas as imagens da superfície das amostras de PET, tratados em solução de DT e NaOH respectivamente. Observa-se na Figura 26 (a), a superfície homogênea do PET sem tratamento, isto é com rugosidade desprezível, quando comparadas com as demais Figura 26 (b)-(g), as quais apresentaram rugosidades consideráveis, devido a influência do tratamento termoquímico ao qual o PET foi submetido.

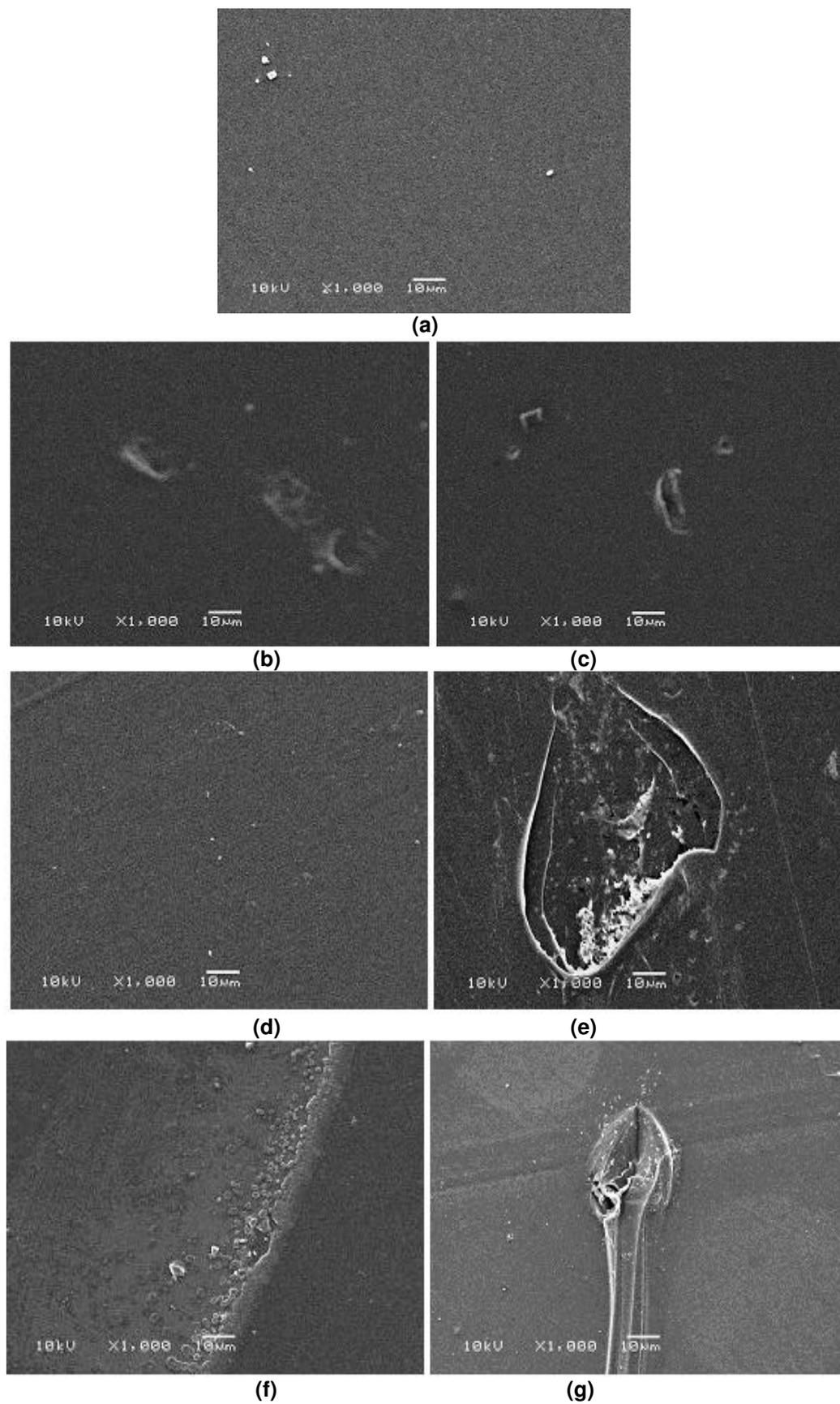


Figura 26: PET tratado com (a) DT esquerda; (b) NaOH direita.

As Figuras da coluna esquerda (Figura 26 (b), (d) e (f)) correspondem às amostras tratadas em solução de DT, as quais mostram menor rugosidade do que as Figuras da coluna direita (Figura 26 (c), (e) e (g)) correspondentes as amostras tratadas em solução de NaOH. Cabe ressaltar que a topografia do PET após tratamento com DT, mostram crostas e descascamento nos sulcos ou estrias, pontos frágeis originada pelo atrito e risco dos cantos vivos dos flocos de PET no processo da agitação mecânica da lavagem, visualizado na imagem do tratamento mais drástico (Figura 26 (f)). No caso das amostras tratadas com NaOH, observa-se que o efeito é mais agressivo, pois há formação de descascamento e superfícies com buracos mais profundos naqueles pontos frágeis formados na etapa da lavagem como discutido anteriormente.

Na Figura 27 são mostradas as superfícies do PET sem e com tratamento em DT e NaOH (de esquerda à direita) com ampliações de 5000 vezes. É possível distinguir as diferenças do efeito do tratamento na superfície do substrato, onde observa-se a presença de partículas das crostas nas amostras tratada com DT e subdivisão de sulcos abertos nas tratadas em solução de NaOH.

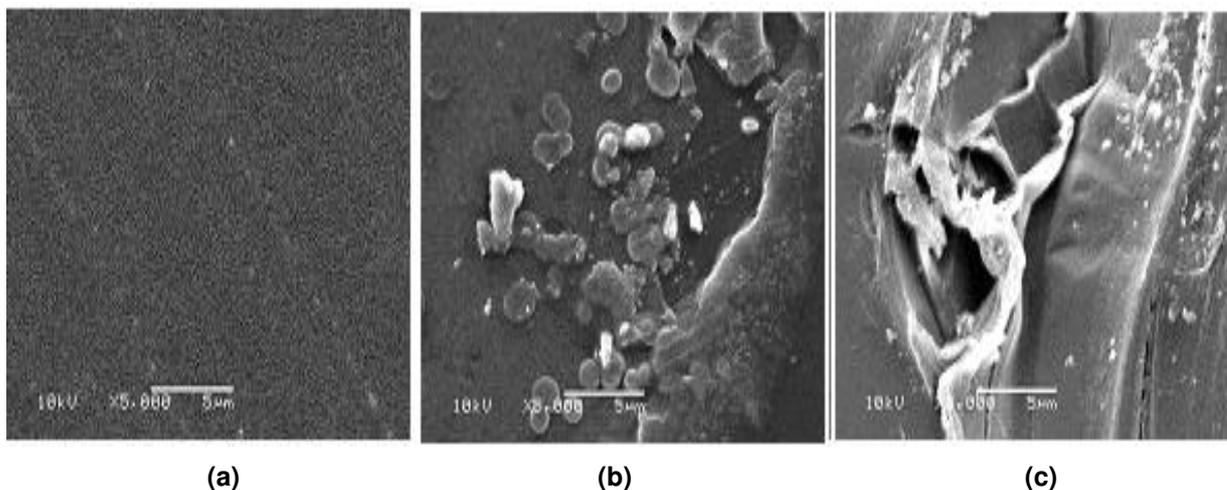
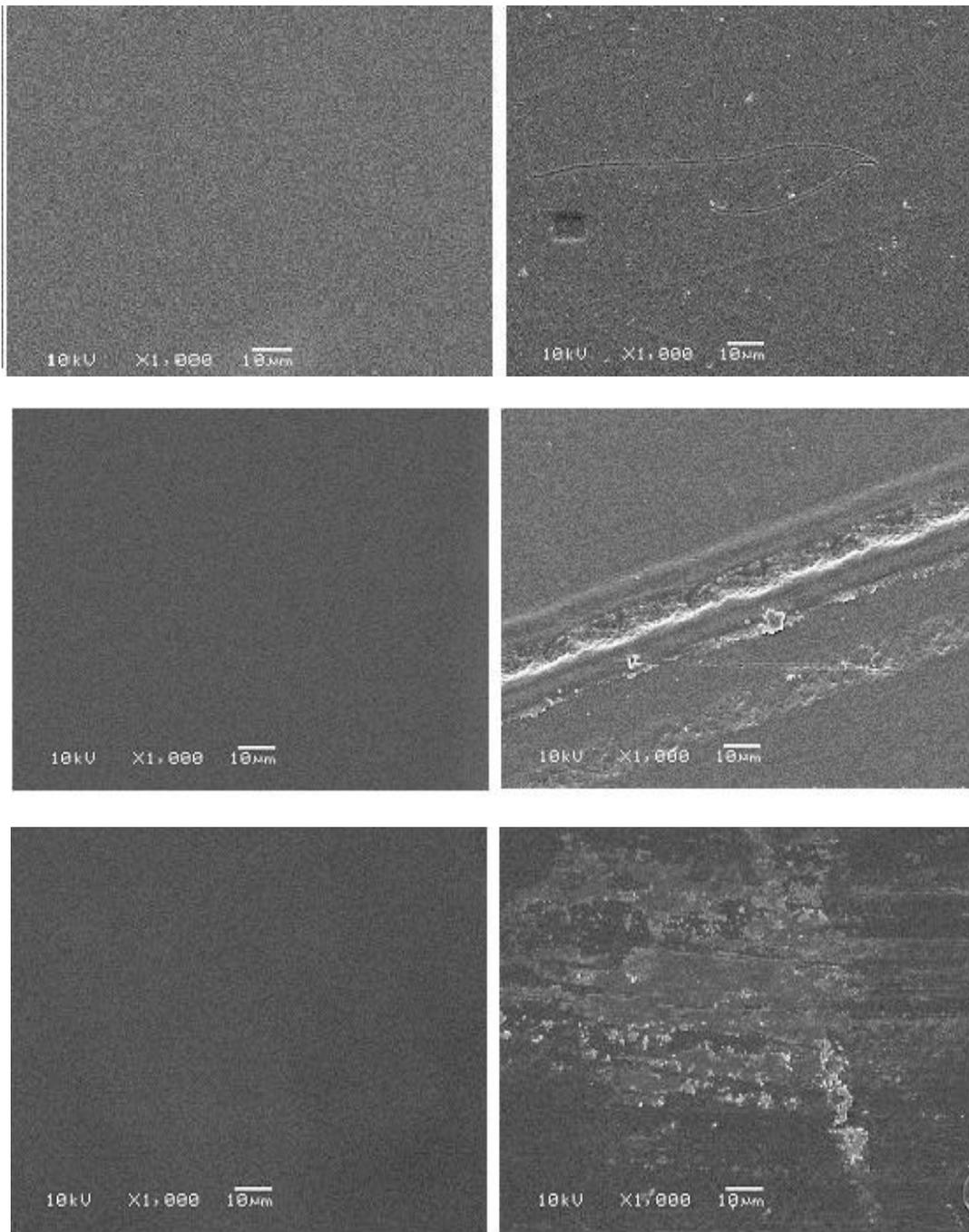


Figura 27: PET tratado com (a) sem tratamento (b) DQ esquerda; (c) NaOH direita.

Na Figura 28 são mostradas as imagens da superfície das amostras de PVC, tratados em solução de DT e NaOH respectivamente. Observa-se na Figura 28 (a), a superfície homogênea do PVC sem tratamento, sem rugosidade perceptível, quando comparadas com as demais Figura 28 (b)-(g), as quais apresentaram rugosidades

consideráveis, devido a influencia do tratamento termoquímico químico ao qual o PVC juntamente como o PET, foram submetidos.



(a)

(b)

Figura 28: PVC tratado com (a)DQ esquerda; (b) NaOH direita.

Nas Figuras da coluna esquerda (Figura 28 (b), (d) e (f)) correspondem às amostras de PVC tratadas em solução de DT, as quais mostraram que não houve

mudanças da morfologia consideráveis, indicando que o DT até em condições mais drásticas não causa degradação do PVC. Já no caso das Figuras da coluna direita (Figura 28 (c), (e) e (g)) correspondentes às amostras tratadas em solução de NaOH, são observadas mudanças crescentes na morfologia da superfície do PVC com o aumento da agressividade do tratamento. Resultado que confirma que o PVC sofre modificação superficial em NaOH, em altas concentrações, altas temperatura e tempo de lavagem.

5.1.3 Estudo da degradação

5.1.3.1 Viscosidade intrínseca

Conforme Karayannidis *et al* (1993) [81], para cada aplicação do PET é utilizada uma especificação diferente de viscosidade intrínseca. Sendo que, para fibras $\eta = 0,65$, para garrafas de bebidas carbonatadas normalmente se usa $\eta = 0,73$ ou maior. Eles também salientam que quanto maior a temperatura e o tempo de exposição da resina de PET, maior será a degradação da mesma.

Karayannidis *et al* (1993) [81], apresentam em seu estudo um comparativo que mostra que quanto mais tempo as amostras ficam em contato com o calor, maior é a viscosidade do polímero, o que pode ser verificado na maioria dos resultados das Tabela 12 e Tabela 13.

Na Tabela 12, pode-se observar que no caso das amostras tratadas com DT, os valores de maior viscosidade intrínseca foram obtidos para aquelas tratadas com solução 2%. Sendo que, as que apresentaram maiores valores foram: a amostra com 3 horas de secagem e 20 min de banho que obteve 1,14% e para a amostra com 24 horas de secagem e 10 min de banho 1,16%, comprovando o que a literatura mostra: que quanto maior o tempo de exposição ao calor maior será a degradação do PET [81].

Ainda na Tabela 12, verifica-se que os maiores valores de degradação das amostras tratadas com NaOH foram para as amostras secas por 3 horas e 30 min de banho, 1,04%, e para a amostra seca por 24 horas, 30 min de banho e concentração de 4%, 1,03%. Porém, estes valores ainda são menores que os obtidos com as amostras tratadas com DT. Conforme a literatura, Nitscheke (2002) [82], a maioria dos surfactantes, como o DT, são produtos muito agressivos a superfície de muitos polímeros, dentre eles o PET. Outro ponto importante tratado nesta literatura é a questão da elevada quantidade de gordura presente nas formulações dos surfactantes, o que pode ter causado a fixação de resíduos de gordura do DT na superfície das amostras, que posteriormente contribuiu para a degradação destas.

Os ensaios de viscosidade intrínseca foram muito importantes para determinar a degradação do PET após os tratamentos termoquímicos, com eles foi possível comprovar a degradação do PET. Na Tabela 12 é possível verificar que as amostras que apresentara maior queda da viscosidade foram as tratadas com solução de NaOH, conforme a literatura, este já era um resultado esperado, em função da elevada degradação sofrida pelo PET quando tratado com soluções de NaOH e elevadas temperaturas [24,35]. O que confirma os resultados de flotação assim como das imagens de MEV das Figura 26 a Figura 28 respectivamente.

Tabela 12: Viscosidade intrínseca das amostras lavadas com temperatura de 25°C.

Tempo de secagem (h)	Tempo do banho (min)	Viscosidade intrínseca					
		Detergente DT			NaOH		
		1%	2%	4%	1%	2%	4%
3	10	1,019±0,002	1,039±0,001	1,013±0,005	0,916±0,005	0,852±0,002	0,986±0,004
	20	0,911±0,004	1,140±0,008	1,002±0,001	0,993±0,003	0,953±0,003	1,020±0,002
	30	1,000±0,003	0,965±0,001	1,020±0,003	1,049±0,001	0,894±0,001	1,029±0,004
24	10	1,094±0,003	1,164±0,005	0,900±0,005	0,863±0,001	0,954±0,000	0,975±0,000
	20	0,920±0,003	1,000±0,002	1,030±0,003	0,958±0,005	0,991±0,000	0,983±0,008
	30	0,895±0,003	0,808±0,002	0,904±0,000	0,976±0,004	0,998±0,001	1,038±0,015

Ainda na Tabela 12 é possível verificar que várias amostras de PET secas por 24 horas, tanto nas tratadas com DT quanto nas tratadas com NaOH, verificou-se

que a degradação foi menor que os valores citados no parágrafo anterior. Isso pode ter ocorrido em função de que as amostras que mais sofreram degradação podem também ter ficado com maior quantidade de resíduos das soluções de limpeza em sua superfície, o que provavelmente contribuiu para a degradação das mesmas.

Na Tabela 13 pode-se observar que o maior valor de degradação obtido foi para a amostra tratada com DT em solução 4%, tempo de banho de 10min e secagem de 3 horas, 1,22%. Conforme a literatura, Zang (1995) [87], a degradação do PET também ocorre por hidrólise, logo, o pouco tempo de secagem, assim como os resquícios de DT que ficaram na amostra provavelmente influenciaram na degradação da mesma.

Tabela 13: Viscosidade intrínseca das amostras lavadas com temperatura de 60°C.

Tempo de secagem (h)	Tempo do banho (min)	Viscosidade intrínseca					
		Detergente DT			NaOH		
		1%	2%	4%	1%	2%	4%
3	10	0,942±0,006	0,979±0,002	1,222±0,001	0,917±0,001	0,949±0,003	0,945±0,005
	20	0,945±0,001	0,999±0,005	0,955±0,004	0,938±0,001	0,946±0,004	0,818±0,001
	30	0,779±0,004	0,763±0,004	0,803±0,004	0,970±0,003	0,887±0,002	0,998±0,004
24	10	0,995±0,004	0,895±0,005	1,007±0,001	0,897±0,000	0,983±0,003	0,893±0,005
	20	0,950±0,004	0,891±0,002	0,895±0,007	1,020±0,008	0,876±0,001	0,936±0,002
	30	0,855±0,003	0,695±0,008	0,705±0,001	0,961±0,001	0,947±0,003	0,993±0,007

Di Souza *et al* (2008) [24], diz que quando o PET é submetido à elevadas concentrações de NaOH aliado a elevadas temperaturas ocorre degradação do mesmo, o que pode ser observado na amostra tratada com solução de NaOH 4%, tempo de banho de 30 min e secagem de 3 horas. No caso dessa amostra, pode-se dizer que ficou umidade na amostra em função do curto prazo de secagem e aliada aos demais fatores contribuiu para a degradação da amostra e por consequência, levou ao aumento da viscosidade intrínseca [83].

5.1.3.2 Índice de carboxila

Mancini e Zanin (2000) [84], afirmam que no decorrer do ciclo de vida do PET, ele entra em contato com diversos agentes de degradação, tais como oxigênio, luz, variação de temperatura, água entre outros. Sendo que agentes de degradação, separados ou combinados podem causar a degradação por quebra de moléculas e por consequência levam a redução do peso molecular do PET. Outro problema que também pode ser causado é a alteração das propriedades finais do polímero. Nas Figura 29 a Figura 32, são apresentados os resultados obtidos no índice de COOH das amostras após os tratamentos termoquímicos. Os resultados obtidos nas análises das amostras comprovam as informações obtidas na literatura, sendo possível verificar que realmente ocorreu a degradação hidrolítica das amostras. Conforme informações obtidas na literatura, os resultados dos ensaios estão dentro dos valores esperados, sendo que, quando o PET reciclado é extrudado ocorrem novas quebras nas moléculas, levando ao aumento de grupos COOH [84].

Como já era esperado, nas amostras tratadas com NaOH e secas durante 24 horas houve um acréscimo de terminações carboxílicas em função da degradação do PET. As amostras tratadas com DT também apresentaram um leve aumento de terminações carboxílicas, porém esse fato não ocorreu em todas as situações de tratamento. O fato das amostras tratadas com NaOH terem apresentado maior elevação no índice de COOH ocorre em função da degradação causada pela umidade e pela solução alcalina. Conforme Caparanga (2009) [61], os tratamentos químicos realizados para limpeza quando associados a agentes degradantes como NaOH, água e calor provocam a quebra das moléculas e por sua vez podem levar a queda do peso molecular do polímero [61].

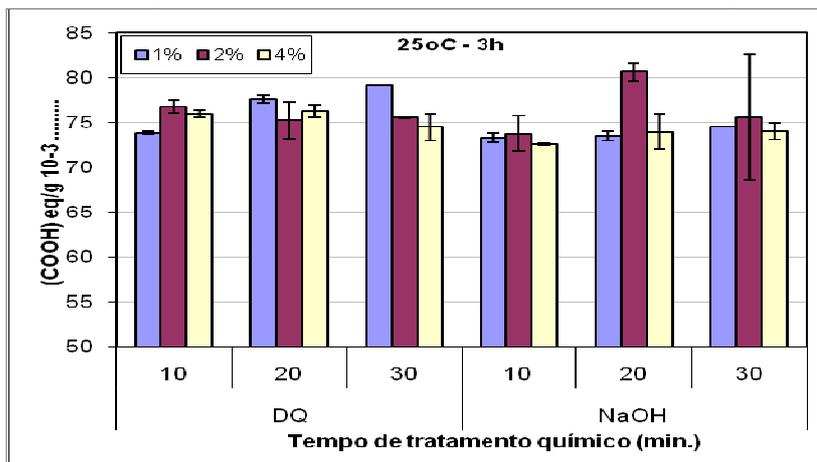


Figura 29: Concentração do índice de carboxilas de amostras de PET com secagem de 3h e temperatura do banho de 25°C.

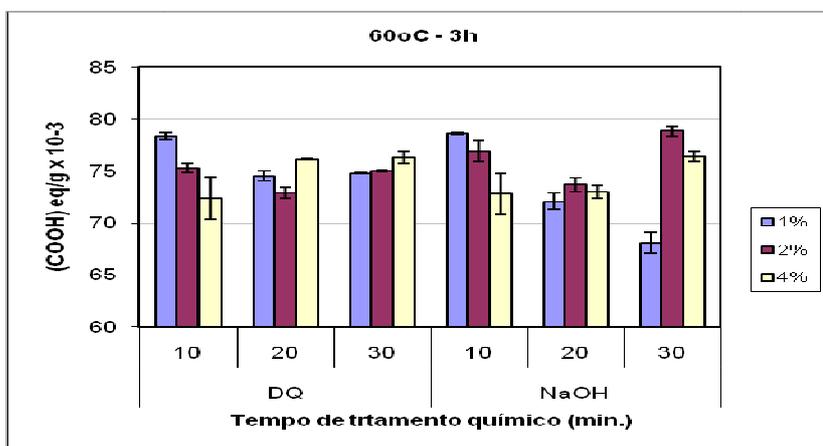


Figura 30: Concentração do índice de carboxilas de amostras de PET com secagem de 3h e temperatura do banho de 60°C.

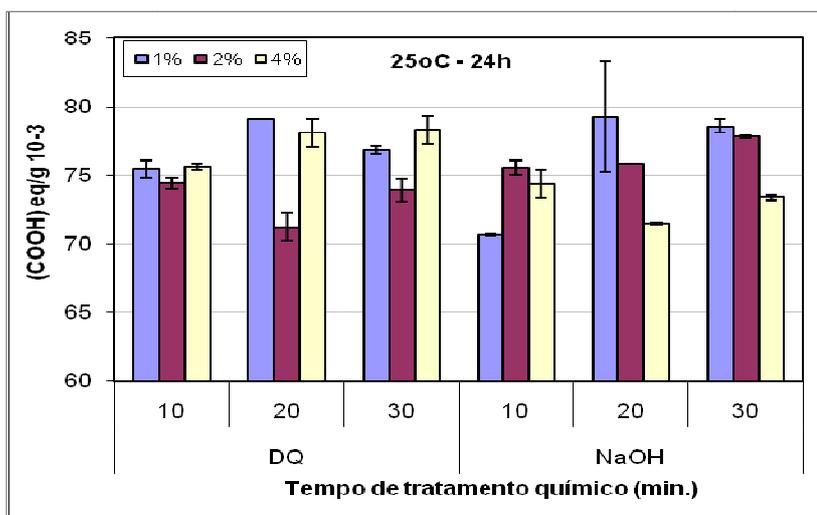


Figura 31: Concentração do índice de carboxilas de amostras de PET com secagem de 24h e temperatura do banho de 25°C

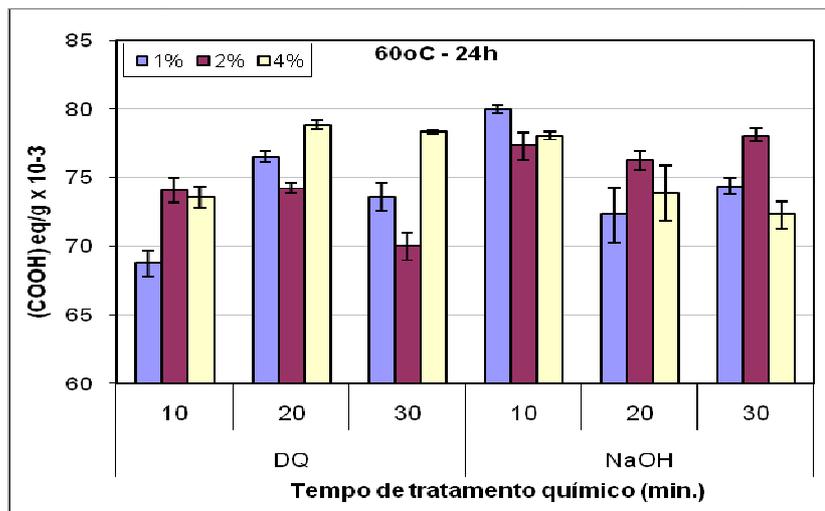


Figura 32: Concentração do índice de carboxilas de amostras de PET com secagem de 24h e temperatura do banho de 60°C

Segundo Mancini, polímeros que são submetidos várias vezes a processos de reciclagem podem ficar com o índice de COOH ainda maior em função das sucessivas exposições aos agentes degradantes [63].

Pode-se observar que no caso das amostras tratadas com DT, o aumento do índice de COOH não foi frequente, ou seja, nem todas as amostras apresentaram aumento nos valores obtidos. Assim, foi possível afirmar que nas amostras tratadas com DT a degradação não foi tão drástica quanto a ocorrida nas amostras tratadas com NaOH.

5.1.3.3 FTIR-ATR

Assim como nos demais ensaios realizados, no FTIR-ATR só foram analisadas as amostras de PET. Em função do foco da pesquisa desde o início ter sido analisar a degradação apenas do PET, também nesse ensaio foram desprezadas as amostras de PVC.

Brebu *et al* (2004) [85], mostra que durante processos de reciclagem onde dois ou mais polímeros estão envolvidos em sistemas com aquecimento e água, a degradação térmica e hidrolítica pode ser induzida por compostos que se

desprendem dos polímeros, que é o caso de processos de reciclagem onde estão envolvidos PET, PVC e ABS. Durante o processamento termoquímico o ABS pode liberar compostos orgânicos que podem reagir principalmente com o PET. Já no caso de misturas de PET e PVC este problema só ocorre quando a temperatura do tratamento termoquímico ultrapassa 100°C, que não foi o caso dos tratamentos aplicados às amostras desse estudo [85].

Al-Salen *et al* (2009) [86], afirmam que o PET pós-consumo já chega aos postos de reciclagem com inúmeros resquícios de degradação causados durante sua vida útil, e que para seguir na reciclagem ainda passa pela moagem, o que fragiliza ainda mais o polímero. A degradação hidrolítica age diretamente na formação de grupos funcionais de carbonilas e hidroxilas, o que pode ser observado nos gráficos de FTIR-ATR. Esses inícios de degradação aliados a elevadas temperaturas e a agentes de limpeza durante o tratamento termoquímico tendem a potencializar o processo de degradação hidrolítica, conforme pode ser verificado nas Figura 33 (a-b) e Figura 34 (a-b) [86].

Nos espectros de FTIR-ATR da Figura 33 é possível verificar os picos característicos dos grupos funcionais do PET de carbonilas do grupo tereftálico em 1700 cm⁻¹ indicando que não houve diferenças entre os diferentes agentes de limpeza em 1% (Figura 33-a). No entanto é possível distinguir picos, mas intensos nas tratadas com solução de NaOH nos espectros da Figura 33 (b). Também é possível visualizar a presença de grupos hidroxilas em 3000 cm⁻¹, provavelmente devido ao menor tempo de secagem das amostras (3h), o que evidência o fato de termos resquícios de água e também dos agentes de limpeza, os quais provavelmente contribuíram para a degradação hidrolítica do PET.

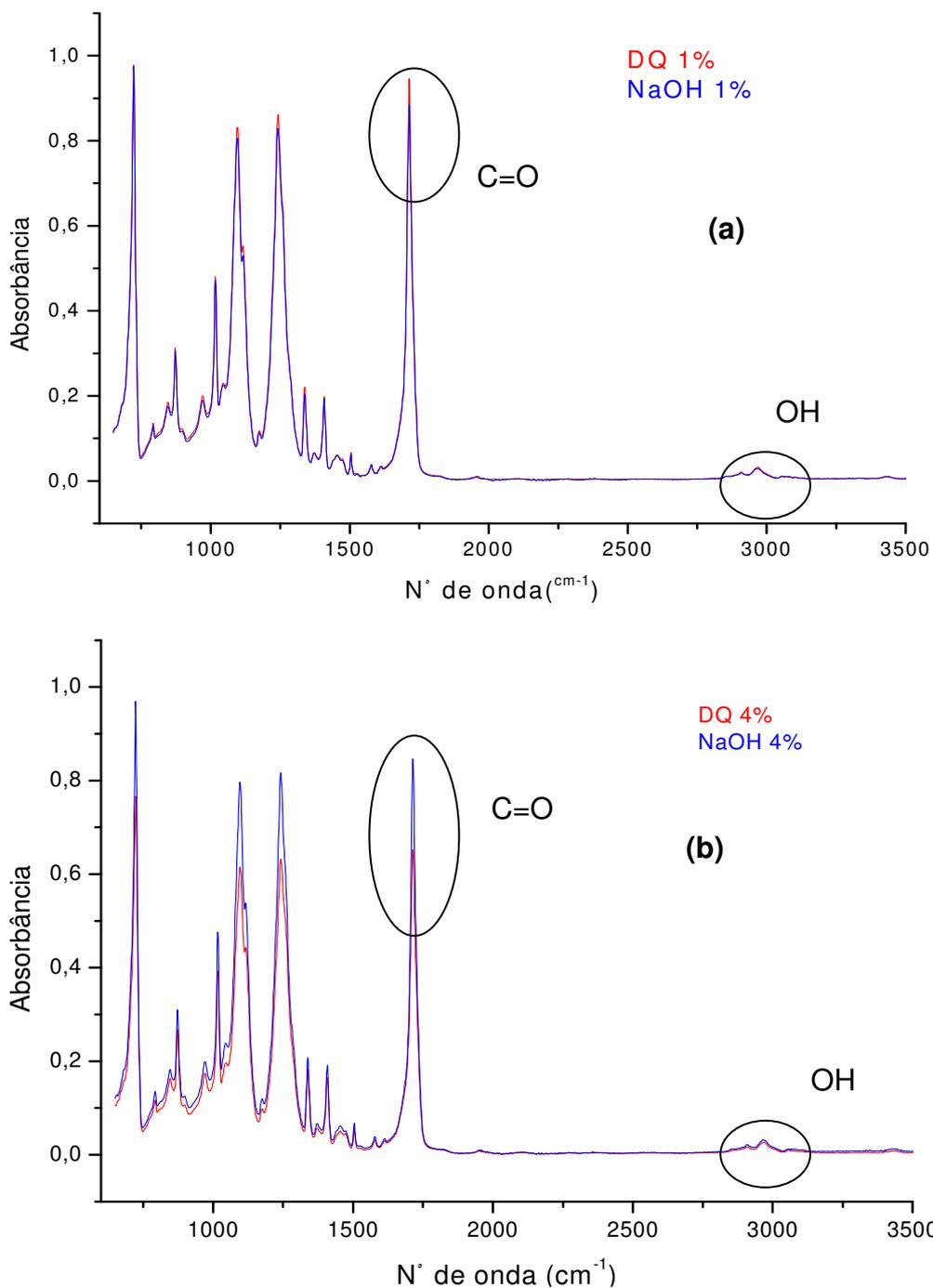


Figura 33: FTIR-ATR das amostras de PET tratadas com temperatura de lavagem de 25°C, tempo de lavagem 10min e tempo de secagem 3h, (a) DQ e NaOH 1% e (b) DQ e NaOH 4%.

A Figura 34 (a) e (b) mostra as amostras secas por 24h, é possível observar que a degradação foi menor que nas amostras secas por apenas 3h. Conforme Souza *et al* (2008) [24] e Zhang e Ward (1995) [87], isso comprova que quanto maior o tempo de secagem, menor serão os resquícios de água nos *flakes* de PET, e por consequência menor será a degradação hidrolítica.

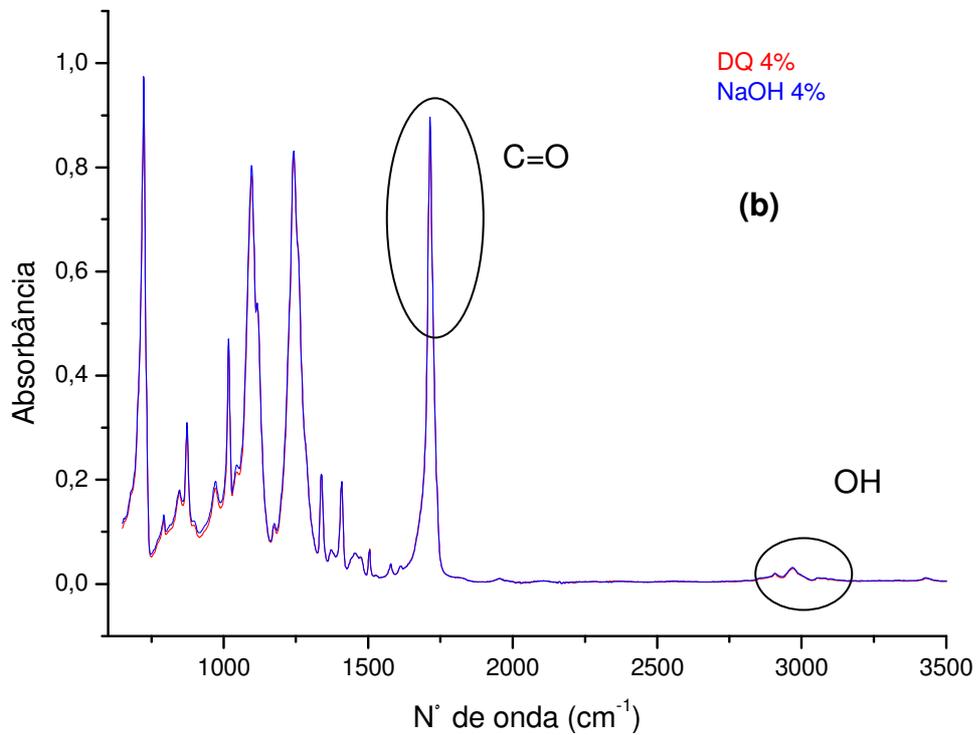
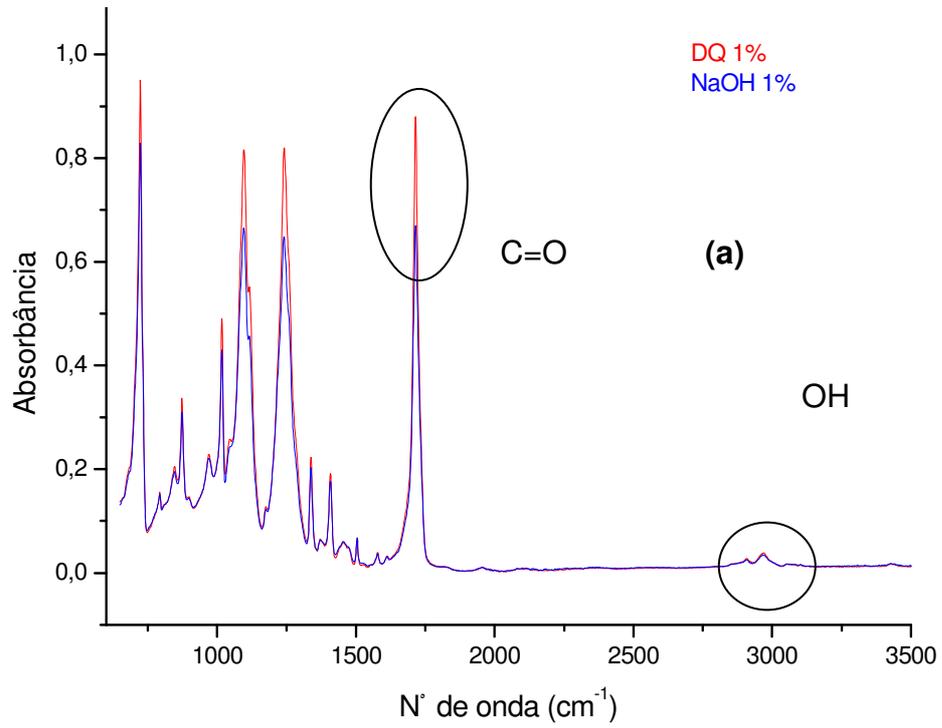


Figura 34: FTIR-ATR das amostras de PET tratadas com temperatura de lavagem de 60°C, tempo de lavagem 30min e tempo de secagem 24h, (a) DQ e NaOH 1% e (b) DQ e NaOH 4%.

5.1.4 Análises térmicas

5.1.4.1 DSC

Resultados da análise das curvas de DSC das amostras de PET tratadas em diversas condições, porém secas a 60°C por 24h, são mostradas na Tabela 14. Como se pode observar que a temperatura de transição vítrea (T_g) praticamente se manteve constante. Em relação a T_f uma pequena variação de 242 a 248°C, assim pequenas variações na entalpia de fusão (H_f) e grau de cristalinidade (X_c). Neste último parâmetro avaliado, observa-se que as amostras tratadas com DT apresentaram um pequeno aumento em relação as amostras tratadas com NaOH, isto provavelmente poderia ser a natureza química do DT que poderia estar atuando como agente nucleante [44, 88].

Tabela 14: Resultados da análise de DSC, concentração de 4%, tempo de banho de 60min, temperatura de 60°C e tempo de secagem de 24h.

Produto de lavagem	Temp. da lavagem (°C)	Tempo de lavagem (min)	Concentração (%)	T_g (°C)	T_f (°C)	H_f (J/g)	X_c (%)	
DT	25	10	1,0	78,83	242,18	34,80	24,92	
		30	4,0	80,33	248,05	36,54	26,10	
	60	10	1,0	80,35	245,25	36,52	26,09	
		30	4,0	80,63	244,57	39,36	28,11	
	NaOH	25	10	1,0	80,42	246,10	37,51	26,79
			30	4,0	80,36	245,46	34,50	24,64
60		10	1,0	80,73	245,02	33,67	24,05	
		30	4,0	80,39	245,96	36,02	25,73	

5.1.4.2 TGA

Baldissera *et al* (2006) [88], mostra que quanto maior a pureza do PET, maior é sua estabilidade térmica. A literatura mostra ainda que a estabilidade térmica do PET esteja em aproximadamente 370°C, assim como os resultados obtidos nas análises e apresentados na Tabela 15.

Resultados da análise termogravimétrica de TGA de algumas das amostras de PET tratadas em DT e NaOH em condições mais e menos agressivas são mostradas na Tabela 15. Como se pode observar não houve mudanças consideráveis entre as amostras tratadas. Este resultado indica que todas as amostras tratadas possuem estabilidade térmica em média até 370°C.

Tabela 15: Resultados da análise de TGA das amostras de PET tratados termo-quimicamente e secos a temperatura e tempo de 60°C e 24h respectivamente.

	Conc. (%)	Temp. de banho (°C)	Tempo de banho (min)	TGA			DTG	
				T _{inicial} (°C)	T _{onset point} (°C)	% Resíduo	T _{signal max} (°C)	
DT	1	60	10	356,83	426,32	14,32	452,08	
	4	60	30	372,84	424,74	11,06	451,79	
	1	25	10	383,52	424,62	13,23	452,71	
	4	25	10	379,84	424,88	12,68	451,61	
				30				
				10				
NaOH	1	60	10	377,57	429,21	11,81	454,49	
	4	60	30	380,6	425,61	12,68	451,86	
	1	25	10	374,54	425,26	11,57	450,25	
	4	25	10	374,54	426,16	10,86	452,17	
				30				
				10				

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi estudada a técnica de separação por flotação de misturas PET/PVC pós-consumo. Sendo que o objetivo desse estudo foi desenvolver um padrão de modificação superficial para o PET. A modificação superficial do PET é necessária para a separação pelo método de flotação.

Os resultados obtidos nos ensaios de densidade mostraram que as amostras tratadas com NaOH com tempo de banho de 30 min, concentração de 4% e tempo de secagem de 3h, apresentaram um pequeno decréscimo da densidade, causada por degradação hidrolítica; nas demais amostras não ocorreram alterações significativas.

No ensaio de ângulo de contato foi possível verificar que os maiores valores de ângulo de contato com água foram obtidos das amostras de PVC, indicando menor molhabilidade, ou seja, mais hidrofóbico, o que facilitou a melhor separação por flotação. Os melhores resultados foram obtidos nas amostras tratadas com NaOH, o que comprovou a maior eficiência desta solução na modificação superficial do PET.

Os resultados da energia superficial do PET tratado a 25°C foram superiores às do PVC, confirmando a superfície menos hidrofóbica. As amostras tratadas com NaOH apresentaram maiores valores que as tratadas com DT, resultando em uma maior molhabilidade. A energia superficial obtida das amostras de PET e PVC, após tratamento, foram para o PET (DT) na faixa de 37-41 J/m e do PET (NaOH) de 43-46 J/m e os do PVC (DT) foi de 39-42 J/m e do PVC (NaOH) de 35-38 J/m, indicando que a superfície do PVC é mais resistente a agressão do NaOH, mantendo sua energia superficial menor que a do PET.

Foi possível observar que o tratamento químico com soluções de NaOH em maior concentração (4%) foi mais eficiente que os demais, e mesmo assim não causaram grandes danos às amostras de PET. No caso do tratamento com soluções de DT, a modificação superficial também foi significativa, porém em menor grau de intensidade que as tratadas com NaOH. Foi constatado que mesmo com a

ocorrência de degradação hidrolítica do PET, os melhores resultados de flotação foram obtidos com as amostras tratadas com NaOH.

O tratamento termoquímico influencia na morfologia da superfície do PET e PVC. As imagens de MEV mostraram que o tratamento com NaOH foi mais agressivo na superfície das amostras do que as de DT.

Foi possível verificar a degradação do PET após o tratamento termoquímico através do ensaio de viscosidade intrínseca, onde a maior degradação ocorreu nas amostras tratadas com NaOH, o que já era um resultado esperado em função da degradação hidrolítica do PET quando submetido a umidade e a soluções de NaOH.

Conforme identificado nos ensaios de método de Pohl e FTIR-ATR, ocorreu maior formação de COOH em função da degradação hidrolítica e de grupos carbonilas e hidroxilas.

As análises térmicas não apresentaram grandes mudanças, o que comprova que apesar da degradação hidrolítica o PET possui estabilidade térmica.

A maior eficiência de separação do PVC por flotação foi para as amostras tratadas com NaOH, que foram onde o PET apresentou maior mudança e aumento na energia superficial favorecendo na separação do PVC.

Finalmente, conclui-se desse estudo, que foi possível realizar a modificação superficial no PET sem causar danos que comprometessem a futura utilização do material reciclado, pois mesmo sofrendo degradação hidrolítica, esta não foi tão elevada a ponto de impossibilitar o uso do PET reciclado.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar tratamentos com diversos agentes de limpeza usados na indústria de reciclagem de PET;
- Avaliar os tipos de agentes tensoativos, assim como concentrações.
- Avaliar o efeito do tamanho das bolhas de ar na eficiência da separação por flotação;
- Avaliar o formato dos flocos na eficiência de separação;
- Realizar estudo da cinética de degradação do PET;
- Avaliar o PET reciclado e a produção de artigos com este, para assim poder testar seu desempenho mecânico;
- Determinar a massa molar média do PET antes e após tratamento;
- Avaliar a degradação do PVC.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] MANO, E.B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, p. 1-5, 1991.
- [2] Site: < <http://www.gruppomg.com.br/empresa/defesa.htm> >, acessado em 20/05/2011.
- [3] CHRISTOPHER, M. **Logística e gerenciamento da cadeia de suprimentos**. São Paulo, Pioneira, 2001.
- [4] LEITE, P. R. **Logística Reversa: meio ambiente e competitividade**. São Paulo , Prince Hall, 2003.
- [5] GONTIJO, F. E.; WERNER, J.; DIAS, A. M. P. **Aplicações de Logística Reversa de Ciclo Fechado e Tecnologia de Reciclagem para Embalagens de Polietileno Tereftalato (PET)**. Anais de VII Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, 2010.
- [6] Site: < http://www.cempre.org.br/ft_pet.php > , acessado em 20/05/2011.
- [7] COLTRO, L.; BURATIN, A. E. P. - Garrafas de PET para óleo comestível- Avaliação da barreira à luz. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n.3, p.206-211, 2004.
- [8] Site: < <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=7> > , acessado em 20/05/2011.
- [9] Site: < <http://www.abipet.org.br> > , acessado em 20/05/2011
- [10] Site: < http://www.plastivida.org.br/2009/Reciclagem_Oque-e.aspx >, acesso em 20/05/2011.
- [11] FORLIN, F. S.; FARIA, J. A. F. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, nº 1, p. 1-10, 2002.

- [12] PIVA, A. M.; WEIBECK, H. **Reciclagem do Plástico – como fazer da reciclagem um negócio lucrativo**. São Paulo, Artiber, 111 p., 2004.
- [13] Site: < <http://www.institutodopvc.org/reciclagem/200.htm> >, acesso em 20/05/2011.
- [14] MANO, E. B., MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**, 2 ed. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1999.
- [15] SPINACÉ, M. A. S., De PAOLI, M. A. **A Tecnologia de Reciclagem de Polímeros**. *Química Nova*, v. 28, p. 65-72, 2005
- [16] ABIPLAST Perfil Plástico: Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Localizado no site: < http://www.abiplast.org.br/upload/File/2011/PERFIL_2010.pdf >, acesso em 20/05/2011.
- [17] Site: < <http://www.agsolve.com.br/noticia.php?cod=3333> > , acesso em 20/05/2011.
- [18] GUELBERT, T. F.; GUELBERT, M.; CORREA, M.; LESZCZYNSKI, S. A. C.; Guerra, J. C. C. **A Embalagem PET e a Reciclagem: Uma Visão Econômica Sustentável para o Planeta**. XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 09 a 11 de Outubro de 2007.
- [19] Site: < http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/tabelas_pdf/tab104.pdf > , acessado em : 06/06/2011.
- [20] Site: < <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1> > acesso em: 06/06/2011.
- [21] ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13230**: Simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos. Rio de Janeiro, 1994.

- [22] DIAS, S. L. F. G.; TEODOSIO, A. S. S. **Estrutura da Cadeia Reversa: Caminhos e Descaminhos da Embalagem PET**. Produção, v.16, n. 3, p. 429-441, 2006.
- [23] MANO, E. B. ; MENDES, L. C. **Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras**. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 224 p. 2000.
- [24] Di SOUZA, L. Torres, M. C. M. Filho, A. C. R. **Despolimerização do Poli (Tereftalato de Etileno) – PET: Efeitos de Tensoativos e Excesso de Solução Alcalina**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.18, n 4, p. 334-341, 2008.
- [25] SANTOS, A. S. **Levantamento da Geração Pós-Consumo e Potencial da Reciclagem de Embalagens PET (Bebidas) para o Município de Criciúma-SC**. Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), Monografia do Curso de Engenharia Ambiental, Criciúma-SC, 2009, 71 p.
- [26] FORMIGONI, A.; RODRIGUES, E. F. **A Busca pela Sustentabilidade do PET, Através da Sustentabilidade da Cadeia de Suprimentos**. 2nd International Workshop, Advances in Cleaner Production. São Paulo - Brasil, 2009.
- [27] Procedimentos de avaliação de risco: regulamentação de aditivos, coadjuvantes, embalagens, contaminantes e OGM. Site: < www.anvisa.gov.br/alimentos/.../i.../acoes_tecnologia_alimentos.ppt > , acesso em 18/08/2011.
- [28] Portaria nº987, de 8 de dezembro de 1998, Consultada a partir do site: < <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/legislacao> > , acesso em 08/09/2011.
- [29] Regulamento técnico Mercosul: Embalagens descartáveis de Poli(tereftalato de etileno) – PET – multicamada destinadas ao acondicionamento de bebidas não alcoólicas carbonatadas, MERCOSUL/GMC/RES No 25/99.
- [30] Regulamento técnico Mercosul: Embalagens de poli(tereftalato de etileno), (PET), pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinadas a entrar em contato com alimentos. MERCOSUL/GMC/RES. No 30/07.

[31] ZAMPAROLLI, D. JORGE, C. **Revalorização do PET Pós-Uso em Grau Alimento Promete Revolucionar o Mercado da Resina**. Revista Plástico Moderno, p.33-40, julho, 2008.

[32] Resolução RDC nº20, de 26 de março de 2008. Consultada a partir do site: < <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/legislacao> > , acesso em 08/09/2011

[33] LIMA, R. S.; SOUZA, R. L.; VIERIRA, M. A. G. **Análise da Viabilidade Econômica para Implantação de uma Indústria de Reciclagem de PET na Região Metropolitana de Belém**. Faculdade do Pará (FAP), Curso de Administração, Belém , PA, 2008. 81 p.

[34] ROMÃO, W. SPINACÉ, M. A. S. De PAOLI, M. A. **Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão sobre o Processo de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, n 2, p. 121-132, 2009.

[35] SILVA, T. de C.; MIRANDA, L. F. **Estudo Comparativo das Propriedades do Poli(Tereftalato de Etileno) Virgem e Reciclado**. Site: < http://www.mackenzie.br/fileadmin/Graduacao/EE/Revista_on_line/Estudo_Comparativo_Poli.pdf > , acesso em 06/06/2011.

[36] FINK, J. K. **Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A concise Guide to Industrial Polymers**. Editora Willian Andrew Publishing 1 ed., Nova York, 809 p. , 2005

[37] CHANDA, M. ROY, S. K. **Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications**. Editora CCR Press, 4 ed, Florida-EUA, 432p, 2009.

[38] STROBL, G. **The Physics of Polymers, Concepts for Understanding Their Structures and Behavior**. Editora Springer, 1 ed, Berlin- Alemanha, 524p, 2007.

[39] SILVEIRA, S. O.; MARSURA, M. **Análise da Gestão na Reutilização de Resíduos de Polímero do Tipo PET e sua Aplicação na construção de soluções sustentáveis**. Revista UniABC, v. 1, n.2, p. 1-12, 2010.

- [40] FORMIGONI, A. Reciclagem de PET no Brasil. Dissertação (Mestrado), Universidade Paulista (UNESP), São Paulo, 2007, 70 p.
- [41] PACHECO, E. B. ; HEMAIS, C.A. **Mercado para Produtos Reciclados à Base de PET/HDPE/ Ionômero**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v 9, n.4, p 59-64, 1999.
- [42] NUNES, L. R.; RODOLFO, JR. A.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. Editora Pro Editores, 2 ed., São Paulo, 448 p., 2002.
- [43] Site: < <http://www.institutodopvc.org/reciclagem/base.htm> >, aceso em 10/10/2011.
- [44] RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. Editora Artiliber, 242p., 2000.
- [45] ALI, M. F.; SIDDIQUI, M. N. **Thermal and Catalytic Decomposition Behaviorof PVC Mixed Plastic Waste with Petroleum Residue**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.64, p.286-289, 2005.
- [46] BRAUN, D. **Recycling of PVC**. Progress in Polymer Science, v.27, p. 2171-2195, 2002.
- [47] REDDY, M. S.; KUROSE, K.; OKUDA, T.; NISHIJIMA, W.; OKUDA, M. **Separation of Polyviniyl Chloride (PVC) from Automobile Shredder Residue (ASR) by Froth Flotation with Ozonation**. Journal of Hazardous Materials, v. 147, p. 1051-1055, 2007.
- [48] HEIGERT, F. C. **Dissertação : Alternativas para Reduzir os Impactos Socioambientais do Descarte de Garrafas PET**. UFRGS-Escola de Administração, Porto Alegre, 2009.
- [49] MORRILHAS, L. J.; WECHSLER, A. M. G.; KRUGLIANSKAS, I. **O Meio Ambiente e o Desenvolvimento de Produtos: Um Estudo no Setor de Reciclagem de Plásticos**. Revistas Gerenciais, v. 6, n. 2, p. 109-117, 2007.
- [50] COLTRO, L.; GASPARINO, B. F.; Queiroz. G. C. **Reciclagem de Materiais Plásticos: A Importância da Identificação Correta**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 18, n. 2, p.119-125, 2008.

- [51] MELO, C. K. **Dissertação: Reciclagem de Materiais Poliméricos por Incorporação *in situ* na Polimerização em Suspensão de Estireno.** COPPE/UFRJ – Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2009.
- [52] BROGNOLI, R. **Desenvolvimento da Qualidade na Reciclagem de Plásticos.** SENAI-RS, Junho 2006, acesso no site:< <http://www.sbrt.ibict.br> > , em 05/10/2011.
- [53] AZAPAGIC, A.; EMSLEY, A.; HAMERTON, I. **Polymer, the environment and Sustainable Development.** Editora Wiley, Inglaterra, 219 p., 2003.
- [54] PARK, C. ; JEON, H.; YU, H.; HAN, O.; PARK, J. **Application of Electrostatic Separation to the Recycling of Plastic Wastes: Separation of PVC, PET and ABS.** Environmental Science & Technology, v.42, p. 249-255, 2008.
- [55] PARK, C. ; JEON, H.; YU, H.; PARK, J. **PVC Removal from Mixed Plastics Triboelectrostatic Separation.** Journal of Hazardous Materials, v. 144, p. 470-476, 2007.
- [56] GODBIBA, G.; SADAKI, J.; OKAYA, K.; SHIBAYAMA, A.; FUJITA, T. **The use of Air Tabling and Triboelectric for Separating a Mixture of Three Plastics.** Minerals Engineering, v. 18, p. 1350-1360, 2005.
- [57] AWAJA, F.; PAVEL, D. **Recycling of PET.** European Polymer Journal, v.41, p.1453-1477, 2005.
- [58] TALOUNGSAKDAKUN, T.; PONGSTABODEE, S. **Separation of Mixed Post-Consumer PET-POM-PVC Plastic Waste Using Selective Flotation.** Separating and Purification Technology, v.54, p. 248-252, 2007.
- [59] BURAT, F.; GÜNEY, A.; KANGAL, M.O. **Selective Separation of Virgin and Post-Consumer Polymers (PET and PVC) by Flotation Method.** Waste Management, v. 29, p. 1807-1813, 2009.
- [60] FRAUNHOLCZ, N. **Separation of Waste Plastics by Froth Flotation – A Review , Part 1.** Minerals Engineering, v. 17, p. 261-268, 2004.

- [61] CAPARANGA, A. R.; BASILIA, B. A.; DAGBAY, K. B.; SALVACION, J. W. L. **Factors Affecting Degradation of Polyethylene Terephthalate (PET) During Pre-Flotation Conditioning**. Waste Management, v. 29, p.2425-2428, 2009.
- [62] MANCINI, S. D.; ZANIN, M. **Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET Pós- Consumo**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 12, n.1, p. 34-40, 2002.
- [63] MANCINI, S. D.; ZANIN, M. **Recyclability of PET from Virgin Resin**. Materials Research, v.2, n.1, 1999.
- [64] SANCTIS, D. S; NAKASHIMA, F. F. **Uso de Tensoativos de Baixo Poder Espumante em Formulações de Detergentes**. Artigo Técnico Oxiteno, ART DT002 – 06/2000.
- [65] DRELICH, J.; PAYNE, T.; KIM, J. M.; MILLER, J.D. **Selective Flotation of PVC from Mixtures for the Plastics Recycling Industry**. Polymer Engineering and Science, v. 38, n. 9, p. 1376-1386, 1998.
- [66] DRELICH, J.; PAYNE, T.; KIM, J. M.; MILLER, J.D.KOBLER, R. W. **Purification of Polyethylene Terephthalate from Polyvinyl Chloride by Froth Flotation for the Plastics (Soft-Drink Bottle) Recycling Industry**. Separation and Purification Technology, v.15, p. 9-17, 1999.
- [67] KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. **Contact Angle Interpretation: Re-Evaluation of Existing Contact Angle Data**. Colloids and Surfaces A: a Physicochemical and Engineering Aspects, v. 161, p. 49-62, 2000.
- [68] Site <
<http://www.specialchem4adhesives.com/resources/adhesionguide/index.aspx?id=theory2> > , acesso em 10/10/11.
- [69] SANTANA, R. M. S.; MANRICH, S. **Influence of Surface treatment by Corona Discharge**. Journal Applied Polymer Science, v. 114, p. 3420-3427, 2009.
- [70] POHL, H. A. **Determination of Carboxyl end Groups in a Polyester, Polyethylene Terephthalate**. Analytical Chemistry, v. 26, p. 1614-1616, 1954.

- [71] MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos. Rosca Única, Extrusão & Matrizes, Injeção e Moldes**. São Paulo, Artliber Editora, 431p., 2005.
- [72] CARVALHO, M. T.; AGANTE, E.; DURÃO, F. **Recovery of PET from Packaging Plastics Mixtures by Wet Shaking Table**. Waste Management, v. 27, p.1747-1754, 2007.
- [73] SHEN, L.; WORREL, E.; PATEL, M. **Open-Loop Recycling: A LCA Case Study of PET Bottle-to-Fibre recycling**. Resources, Conservation and Recycling, v.55, p.34-52, 2010.
- [74] DRELICH, J.; MILLER, J.D.; GOOD R.J. **The Effect of Drop (Bubble) Size on Advancing and Receding Contact Angles for Heterogeneous and Rough Solid Surfaces as Observed with Sissile-Drop and Captive-Bubble Techniques**. Journal of Colloid and Interface Science, v.179, p.37-50, 1996.
- [75] CURTI, P.S.; RUVOLO FILHO, A. **Estudo Cinético da Reação Heterogênea de Despolimerização do PET Pós-Consumo em Meio Alcalino – Influência da Velocidade de Agitação**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n.4, p. 276-285, 2006.
- [76] OWENS, E. I.; WENDT, R. C. **Estimation of the Surface Free Energy of Polymers**. Journal of Applied Polymer Science, v. 13, p. 1741-1747, 1969.
- [77] PASCOE, R. D.; O'CONNELL, B. **Flame Treatment for the Selective Wetting and Separation of PVC and PET**. Waste Management, v.23, p. 845-850, 2003.
- [78] MARQUES, G. A.; TENORIO, J. A. S. **Use of Flotation to Separate PVC/PET Mixtures**. Waste Management, v.20, p. 265-269, 2000.
- [79] PASCOE, R. D.; O'CONNELL, B. **Flame Treatment for the Selective Wetting and Separation of PVC and PET**. Waste Management, v.23, p. 845-850, 2003.
- [80] SHEN, H; PUGH, R. J.; FORSSBERG, E. **Flotation, Selectivity and Flotation Separation of Plastics Using a Surfactant**. Colloids and Surfaces, v. 196, p.63-70, 2002.

- [81] KARAYANNIDIS, G. P.; KOKKALAS, D. E.; BIKIARIS, D. N. **Solid-State Polycondensation of Poly (Ethylene Terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft-Drink Bottles – I.** Journal of Applied polymer Science, v. 50, p.2135-2142, 1993.
- [82] NITSCHKE, M.; PASTORE, G.M. **Biossurfactantes: Propriedades e Aplicações.** Quimica Nova, v.25, n.5, p.772-776, 2002.
- [83] BERKOWITZ, S. **Viscosity-Molecular Weight Relationships for Poly (Ethylene Terephthalate) in Hexafluoroisopropanol- Pentafluorophenol Using SEC-LALLS.** Journal of Applied Polymer Science, v. 29, p.4353-4361, 1984.
- [84] MANCINI , S. D.; ZANIN, M. **Consecutive Steps of PET Recycling by Injection: Evaluation of the Procedure and the Mechanical Properties.** Journal of Applied Polymer Science, v. 76, p. 266-275, 2000.
- [85] BREBU, M.; BHASKAR, T.; MURAI, K.; MUTO, A.; SAKATA, Y.; UDDIN, M.A. **The Effect of PVC and/or PET on Thermal Degradation of Polymer Mixtures Containing Brominated ABS.** Full, v.83, p. 2021-2028, 2004.
- [86] AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. **Recycling and Recovery Routs of Plastic Solid Waste (PSW): A Review.** Waste Management, v.29, p. 2625-2643,2009.
- [87] ZHANG, H.; WARD, I. M. **Kinetics of Hydrolytic Degradation of Poly (Ethylene Naphthalene-2,6-Dicarboxylate).** Macromolecules, v. 28, p. 7622-7629, 1995.
- [88] BALDISSERA, A. F.; PEZZIN, A. P. T.; DUEK, E. A. R. ; TESSIER, M.; FRADET, A.; EINLOFT, S. **Reciclagem de PET Pós-Consumo: Síntese de Copolímeros Alifático-Aromáticos (PET-co-PEA).** Revista Matéria, v. 10, n. 4, p. 577-585, 2005.