



## **Separação de plásticos de REEE recorrendo à separação gravítica e flutuação por espumas**

**Mara Raquel Simões Dias**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Geológica e de Minas**

**Júri**

Presidente: Professor Doutor António Jorge Gonçalves de Sousa

Orientadora: Professora Doutora Maria Teresa da Cruz Carvalho

Vogal: Professora Doutora Maria da Conceição de Jesus Rego Paiva

**Novembro, 2013**



# Separação de plásticos de REEE recorrendo à separação gravítica e flutuação por espumas

Mara Raquel Simões Dias



## **Separação de plásticos de REEE recorrendo à separação gravítica e flutuação por espumas**

**Mara Raquel Simões Dias**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Geológica e de Minas**

### **Júri**

Presidente: Professor Doutor António Jorge Gonçalves de Sousa

Orientadora: Professora Doutora Maria Teresa da Cruz Carvalho

Vogal: Professora Doutora Maria da Conceição Jesus Rego Paiva

**Novembro, 2013**

## **AGRADECIMENTOS**

Uma vez que não teria chegado a esta fase se não estivesse rodeada de pessoas que sempre me apoiaram não posso deixar de lhes agradecer.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a força e amizade que recebi da professora Maria Teresa Carvalho, sem a qual não sei como chegaria até aqui.

Um especial obrigado aos meus pais, pela maneira que me educaram e pelas oportunidades que me proporcionaram, principalmente a de poder frequentar um curso superior. O esforço não será em vão!

Não posso esquecer a minha irmã e melhor amiga, Sara Dias. Saber que tenho nela uma amiga incondicional, sempre disponível é uma dádiva. O melhor presente que os meus pais alguma vez me deram.

Ao meu companheiro de viagem, João Candeias, agradeço a paciência, o apoio e o amor demonstrado. Tudo se torna mais fácil quando é dividido.

Os amigos, não posso esquecer os amigos... À Catarina Barreira, Tiago Alves, Nuno Vicente, Paulo Alegre, Fausto Reduto, José Pedro Batista, Miguel Almeida, Joana Sanches, Marta André, entre muitos outros o meu muito obrigado. A vida sem vocês seria muito mais cinzenta.

## RESUMO

O trabalho realizado estuda a possibilidade de separação de plásticos ocorrentes nos REEE pelas técnicas de processamento de minérios: concentração gravítica e flutuação por espumas.

Foram coletadas na empresa Recielectric amostras de oito tipos de plásticos, provenientes de pequenos REEE: PP, ABS, SAN, PS com e sem cargas minerais, POM, PA6 e PVC. O plano experimental englobou três das mais conhecidas técnicas de processamento de minérios: elutriação, flutuação em líquido denso e flutuação por espumas.

A experimentação foi iniciada com a elutriação, dado ser o método mais simples e barato de concentração gravítica, com o objetivo de separar os plásticos de diferente densidade. O plano experimental englobou 3 fases distintas, começando com o estudo da separação de misturas binárias por forma a organizar o trabalho subsequente de forma mais eficiente. Através dos resultados obtidos procedeu-se ao estudo da separação da mistura global dos oito plásticos, resultando na obtenção de um produto puro de PP e duas misturas poliméricas: ABS+PS<sub>s/</sub>+SAN e POM+PVC+PS<sub>c/</sub>, não se conseguindo através de um diagrama simples de elutriação um produto de PA6.

Seguiu-se a flutuação por espumas, onde se estudou a separação das misturas ABS/PS<sub>s/</sub> e POM/PVC, sendo obtido um produto onde se recuperou 67% de ABS da alimentação, com contaminação de PS e um produto de POM, com cerca de 4% de contaminação por PVC.

Na flutuação utilizando hidróxido de sódio como líquido denso foi obtido um produto puro em PS<sub>s/</sub> no afundado e um produto de ABS com alguma contaminação de PS<sub>s/</sub> no flutuado.

**Palavras-chave:** plásticos; separação dos plásticos; REEE; flutuação por espumas; concentração gravítica; elutriação; líquidos densos.

## ABSTRACT

The present work studies the possibility of plastics occurring in WEEE being separated using mineral processing techniques, gravity concentration methods and froth flotation.

Samples of eight types of plastics from small WEEE: PP, ABS, SAN, PS with and without mineral fillers, POM, PA6 and PVC, were collected in the company Recielectric. The experimental plan comprised three of the best-known mineral processing techniques: fluidization, heavy liquids flotation and froth flotation.

The laboratory work was initiated with the fluidization, aiming to separate the different density plastics, since it is the simplest and cheapest gravity concentration technique. The experimental design comprised three phases, beginning with the study of the separation of binary mixtures in order to organize subsequent work more efficiently. From the results obtained was initiated the separation of the mixture of the eight global plastics, resulting in a pure product of PP and two polymer blends: ABS+PS<sub>s/</sub>+SAN and POM+PVC+PS<sub>c/</sub>, not getting through a simple diagram of fluidization a product of PA6.

Froth flotation was the second technique applied, in order to separate the blends obtained before. It was studied the mixtures ABS/PS<sub>s/</sub> and POM/PVC, with the recovery of 67% of ABS in the floated product, contaminated by some PS, and a product of POM, with about 4% contamination by PVC.

In flotation using sodium hydroxide as heavy liquid, was obtained a pure product PS<sub>s/</sub> in the sunk product and ABS with some contamination by PS<sub>s/</sub> in the floated product.

**Keywords:** plastics; plastics separation; WEEE; froth flotation; gravity concentration; fluidization; heavy liquids.

# Índice

1. Introdução .....	1
1.1. Objetivo.....	4
1.2. Metodologia e Estrutura da dissertação.....	4
2. Estado da arte .....	7
2.1. Introdução.....	8
2.2. Plástico .....	8
2.2.1. Produção/Consumo de plástico.....	9
2.2.2. Reciclagem do plástico.....	12
2.3. Resíduos de Equipamento Elétrico e Eletrónico (REEE).....	16
2.3.1. Polímeros em estudo.....	20
2.3.2. Tecnologia estudada .....	27
2.4. Concentração Gravítica.....	28
2.4.1. Elutriação.....	30
2.4.2. Separação em líquido denso .....	31
2.5. Flutuação por espumas.....	32
2.6. Conclusão do Capítulo 2 .....	40
3. Preparação das amostras e Análise dos Produtos.....	41
3.1. Descrição e preparação das amostras.....	42
3.2. Análise dos Produtos.....	44
4. Separação da mistura de plásticos proveniente de REEE – PS <sub>C</sub> , PS <sub>S</sub> , ABS, SAN, PVC, PP, POM, PA6 – recorrendo à elutriação.....	46
4.1. Método experimental .....	47
4.1.1. 1ª Fase: Alimentação binária.....	49
4.1.2. 2ª Fase: Alimentação global (8 plásticos) de igual teor .....	50
4.1.3. 3ª Fase: Alimentação global (8 plásticos) constituída com base no teor estimado de ocorrência de cada um dos polímeros.....	52
4.2. Resultados e discussão.....	54
4.2.1. 1ª Fase: Alimentação binária.....	54
4.2.2. 2ª Fase: Alimentação global (8 plásticos) de igual teor .....	55

4.2.3.	Fase 3 – Mistura Global de alimentação constituída com base no teor estimado de ocorrência de cada um dos polímeros .....	57
4.3.	Conclusão do Capítulo 4 .....	60
5.	Separação de duas misturas binárias de plásticos provenientes de REEE – PS <sub>S/</sub> + ABS e PVC + POM – recorrendo à flutuação por espumas .....	62
5.1.	Material .....	63
5.2.	Método experimental .....	65
5.2.1.	Fase 1 – Mistura binária ABS+PS <sub>S/</sub> .....	66
5.2.2.	Fase 2 – Mistura binária POM+PVC .....	68
5.3.	Resultados e discussão.....	69
5.3.1.	Fase 1 – Mistura binária ABS+PS <sub>S/</sub> .....	70
5.3.2.	Fase 2: Mistura binária POM+PVC .....	74
5.4.	Conclusões do Capítulo 5.....	78
6.	Separação da mistura binária de plásticos provenientes de REEE – PS <sub>S/</sub> + ABS – recorrendo à Flutuação em solução de NaOH .....	80
6.1.	Método experimental .....	81
6.2.	Resultados e discussão.....	82
6.3.	Conclusões do Capítulo 6.....	84
7.	Conclusões gerais.....	85
8.	Considerações finais e Trabalho futuro .....	88
	Referências bibliográficas .....	90
	Anexos.....	93
	Anexo I – Inventário das Amostras .....	94
	Anexo II – Velocidades médias do líquido na elutriação.....	95
	Anexo III – Resultados da fase preparatória da elutriação: misturas binárias.....	96
	Anexo IV – Procedimento para lavagem cáustica .....	101



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Hierarquia das opções de gestão de resíduos, definida pela União Europeia. (Fonte: LIPOR) .....	2
Figura 2 – Produção mundial de plástico entre 1950 e 2012. (Fonte: PlasticsEurope, 2012).....	10
Figura 3 – Consumo europeu de plásticos, por tipo de polímero constituinte. (Fonte: PlasticsEurope, 2012) .....	11
Figura 4 – Consumo de plásticos na Europa, em 2011, por segmento. (Adaptado de: PlasticsEurope, 2012) .....	11
Figura 5 – Esquema ilustrativo do ciclo de vida do plástico (Fonte: Plastval) .....	12
Figura 6 – Códigos identificativos do tipo de plástico, criadas pela <i>Society of Plastics Industry</i> . (Fonte: Plastval).....	14
Figura 7 – Reciclagem e valorização dos resíduos plásticos na Europa, entre 2006 e 2011. (Fonte: PlasticsEurope, 2012) .....	15
Figura 8 – Esquema representativo da distribuição de responsabilidades no ciclo dos EEE. (Fonte: CARVALHO, 2008) .....	17
Figura 9 – Composição típica dos REEE, em massa. (Adaptado de WRAP, 2009) .....	18
Figura 10 – Objetivos chave das Diretivas REEE e RoHS. (CARVALHO, 2008).....	19
Figura 11 – Esquema do Elutriador (Adaptado de: CARVALHO et al, 2009).....	30
Figura 12 – Esquema teórico da separação por líquido denso.....	32
Figura 13 – Esquema representativo da flutuação por espumas. (Fonte: www.zzywzg.com) .....	33
Figura 14 – Representação do ângulo de contato e das forças de tensão entre um sólido e uma bolha de ar num meio líquido. ....	37
Figura 15- Moinho de lâminas ( <i>Retsch SM 2000</i> ) utilizado no trabalho experimental. ....	43
Figura 16 – Agitador vibratório ( <i>Fritsch Analysette</i> ) utilizado no trabalho experimental; demonstração da montagem dos crivos. ....	43
Figura 17 – Elutriador utilizado no trabalho experimental, indicação das zonas de alimentação e entrada do caudal hidráulico. ....	48
Figura 18 – Tanque de alimentação e bomba peristáltica do elutriador. ....	48
Figura 19 – Diagrama da separação por elutriação da mistura global (8 polímeros) para a primeira série de caudais hidráulicos (100, 600, 900, 1200, 1500 l/h). ....	51
Figura 20 - Diagrama da separação por elutriação da mistura global (8 polímeros) para a segunda série de caudais hidráulicos (100, 800, 1000, 1500 l/h). ....	52
Figura 21 – Diagrama de tratamento por elutriação conducente à produção de 4 produtos, partindo de uma alimentação de teores variados. ....	60
Figura 22 – Equipamento de flutuação por espumas utilizado no trabalho experimental. ....	65
Figura 23 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de ABS e PS <sub>S</sub> , dos ensaios em função da concentração de depressor. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: quantidade de MIBC de 0,4 ml, caudal de ar de 70 l/h, tempo de condicionamento do depressor 10 minutos, sem adição de CaCl <sub>2</sub> , sem pré-lavagem cáustica, pH neutro (7,5). ....	70

Figura 24 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de ABS e PS <sub>S/</sub> dos ensaios a pH neutro (7,5) e básico (11,2), em função da quantidade de espumante. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: concentração de CaLS 5 mg/l, caudal de ar 70l/h, tempo de condicionamento do depressor 10 minutos, sem adição de CaCl <sub>2</sub> e sem lavagem cáustica.....	71
Figura 25 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de ABS e PS <sub>S/</sub> , dos ensaios com e sem a adição de CaCl <sub>2</sub> , em função do pH. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: concentração de CaLS de 5 mg/l, quantidade de MIBC de 0,4ml, caudal de ar 70 l/h, tempo de condicionamento 10 minutos e sem pré-lavagem cáustica. ....	71
Figura 26 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de ABS e PS <sub>S/</sub> , dos ensaios com e sem lavagem caustica, em função do pH. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: concentração de CaLS 5 mg/l, quantidade de MIBC 0,4ml, caudal de ar 70l/h, tempo de condicionamento do depressor 10 minutos e sem adição de CaCl <sub>2</sub> . ....	72
Figura 27 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de ABS e PS <sub>S/</sub> , em função do caudal de ar. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: concentração de CaLS 5 mg/l, tempo de condicionamento 10 minutos, quantidade de MIBC 0,4 ml, pH básico (aproximadamente 11,2), sem pré-lavagem caustica e sem adição de CaCl <sub>2</sub> . ....	73
Figura 28 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de ABS e PS <sub>S/</sub> , em função do tempo de condicionamento. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: concentração de CaLS 5 mg/l, quantidade de MIBC 0,4 ml, caudal de ar 70 l/h, pH básico (aproximadamente 11,2), sem lavagem caustica e sem adição de CaCl <sub>2</sub> . ....	73
Figura 29 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de POM e PVC dos ensaios em função da concentração de depressor. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: quantidade de MIBC de 0,2 ml, caudal de ar de 70 l/h, tempo de condicionamento do depressor 10 minutos, sem pré-lavagem cáustica, pH neutro (≈7,5). ....	75
Figura 30 - Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de POM e PVC dos ensaios com concentração de depressor de 150 mg/l e 250 mg/l, em função da quantidade de espumante. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: caudal de ar 70l/h, tempo de condicionamento do depressor 10 minutos, sem lavagem cáustica, pH neutro (≈7,5). ....	76
Figura 31 - Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de POM e PVC em função do pH. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: concentração de CaLS de 500 mg/l, quantidade de MIBC de 0,2 ml, caudal de ar 70 l/h, tempo de condicionamento 10 minutos e sem pré-lavagem cáustica. ....	76
Figura 32 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de POM e PVC, dos ensaios com e sem lavagem cáustica, em função da concentração de depressor. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: quantidade de MIBC 0,2 ml, caudal de ar 70 l/h, tempo de condicionamento do depressor 10 minutos, pH neutro (≈7,5). ....	77
Figura 33 – Equipamento utilizado no trabalho experimental de flutuação em solução de NaOH. ....	81

Figura 34 - Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de ABS e PS <sub>S</sub> / dos ensaios com alimentação de 10 e 20 g de cada polímero a temperatura constante de 90°C, em função da concentração de NaOH.....	82
Figura 35 - Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de ABS e PS <sub>S</sub> / em função da temperatura, as restantes variáveis foram mantidas constantes: alimentação 10 g de cada polímero e concentração em NaOH 25 g/l.....	83

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Objetivos mínimos para a valorização, reciclagem e reutilização de REEE, definidos no Decreto-Lei 288/04. Valores em percentagem do peso médio por aparelho. ....	17
Tabela 2 – Correspondência entre os fluxos operacionais e as categorias legais (Decreto-Lei nº 288/04) dos REEE.....	20
Tabela 3 – Densidade e desvio padrão dos plásticos utilizados no estudo, determinadas pelo PIEP. ....	29
Tabela 4 – Valores resultantes do cálculo do Critério de Concentração para os plásticos em estudo. ....	29
Tabela 5 – Energias superficiais e ângulos de contato com a água de alguns dos tipos de plásticos em estudo. (SHENT, 1999).....	38
Tabela 6 – Tabela resumo de alguns trabalhos experimentais realizados, ao longo dos anos, no estudo da separabilidade dos plásticos pelo método de flutuação. ....	39
Tabela 7 – Proveniência e cor de cada amostra utilizada no trabalho experimental. ....	42
Tabela 8 – Composição da alimentação dos ensaios de elutriação sequencial.....	52
Tabela 9 – Massa relativa à percentagem em peso de cada polímero a utilizar nos ensaios de elutriação sequencial.....	53
Tabela 10 – Compilação dos caudais hidráulicos ( $Q_H$ ) para os quais se obtiveram melhores resultados, obtidos nos ensaios de elutriação com alimentação binária.....	54
Tabela 11 – Recuperações ( $\eta$ ) e teores ( $t$ ) no produto transbordo, em percentagem, dos diversos polímeros, do melhor ensaio de elutriação sequencial para a primeira série de caudais hidráulicos (100, 600, 900, 1200 e 1500 l/h).....	55
Tabela 12 – Recuperações ( $\eta$ ) e teores ( $t$ ) no produto transbordo, em percentagem, dos diversos polímeros, do melhor ensaio de elutriação sequencial para a segunda série de caudais hidráulicos (100, 800, 1000 e 1500 l/h).....	57
Tabela 13 – Resultados, com base no teor e na recuperação, dos ensaios de elutriação sequencial com caudais crescentes. Composição da alimentação: 10% $PS_{S/}$ + 10% $PS_{C/}$ + 40% ABS + 2% SAN + 4% PVC + 30% PP + 2% POM + 2% PA6. ....	59
Tabela 14 – Equipamento utilizado nos ensaios de flutuação por espumas. ....	64
Tabela 15 – Reagentes e respetivas funções utilizados para os ensaios de flutuação por espumas..	64
Tabela 16 – Sumarização das condições experimentais para os melhores resultados na separação das misturas binárias: ABS+ $PS_{S/}$ e POM+PVC. ....	79
Tabela 17 – Sumarização da proveniência de cada polímero amostrado. ....	94
Tabela 18 – Cálculo da velocidade média do líquido para alguns caudais. ....	95
Tabela 19 – Estudo da separação da mistura binária PVC+POM. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	96
Tabela 20 – Estudo da separação da mistura binária PVC+ $PS_{C/}$ . Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	96

Tabela 21 – Estudo da separação da mistura binária PVC+PA6. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	97
Tabela 22 – Estudo da separação da mistura binária PVC+PS <sub>Sr</sub> . Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	97
Tabela 23 - Estudo da separação da mistura binária PVC+SAN. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	97
Tabela 24 – Estudo da separação da mistura binária PVC+ABS. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	97
Tabela 25 - Estudo da separação da mistura binária POM+PS <sub>Cr</sub> . Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	98
Tabela 26 – Estudo da separação da mistura binária POM+PA6. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	98
Tabela 27 – Estudo da separação da mistura binária POM+SAN. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	98
Tabela 28 – Estudo da separação da mistura binária POM+ABS. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	98
Tabela 29 – Estudo da separação da mistura binária PS <sub>Cr</sub> +PA6. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	99
Tabela 30 – Estudo da separação da mistura binária PS <sub>Cr</sub> +SAN. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	99
Tabela 31 – Estudo da separação da mistura binária PS <sub>Cr</sub> +ABS. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	99
Tabela 32 – Estudo da separação da mistura binária PA6+SAN. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	99
Tabela 33 – Estudo da separação da mistura binária PA6+ABS. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	100

Tabela 34 – Estudo da separação da mistura binária SAN+PS <sub>S</sub> . Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo. ....	100
Tabela 35 - Estudo da separação da mistura binária SAN+ABS. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo. ....	100
Tabela 36 - Estudo da separação da mistura binária ABS+PS <sub>S</sub> . Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados. ....	100

## LISTA DE TERMOS CIENTÍFICOS

Adsorção = fenómeno pelo qual moléculas, átomos ou iões se concentram numa interfase. De acordo com as energias de ligação, a adsorção pode ser classificada como adsorção química e adsorção física.

Caudal = volume de fluido que, na unidade de tempo, atravessa uma dada superfície.

*Cracking* do petróleo = conjunto de processos químicos pelos quais moléculas orgânicas complexas são quebradas em moléculas mais simples por quebra das ligações carbono-carbono pela ação do calor e/ou catalisador.

Copolímero = produto da polimerização de dois monómeros distintos.

Descarga de corona = descarga luminosa de um condutor com carga muito elevada.

Eletrólise = processo químico não espontâneo provocado por uma corrente elétrica.

Estado amorfo = estado da matéria caracterizado pela ausência de padrão de cristalização.

Estado cristalino = estado da matéria caracterizado pela organização interna dos átomos, moléculas ou iões, de forma a maximizar o valor da soma das forças atrativas globais.

Extrusão = processo de transformação de polímeros, consistindo na passagem forçada do material num orifício de pequena dimensão.

Flutuabilidade = capacidade de flutuar.

Forças de Van-der-Waals = Ligações atómicas mais fracas, ou seja, com menor energia de ligação.

Galvanização = processo de revestimento metálico de superfícies por meio de eletrólise.

Homopolímero = produto da polimerização de uma só classe de monómeros.

Interface = poção da matéria situada entre duas faces.

Metalização a vácuo = processo em que uma fina camada de metal é aplicada sobre um objeto não metálico, enquanto o objeto se encontra em vácuo.

Molhabilidade = tendência de um determinado fluido espalhar ou aderir a uma superfície sólida. A molhabilidade pode ser definida termodinamicamente em termos do ângulo de contato.

Plastificante = aditivo que confere mais flexibilidade aos materiais plásticos.

Polímero = composto que consiste numa cadeia linear ou ramificada composta por unidades simples (monómeros). Os polímeros podem ser naturais (proteínas, ácidos nucleicos, polissacarídeos, *etc.*) ou sintéticos (plásticos).

Polimerização = união de moléculas de um dado composto (monómero) para formar um novo composto designado por polímero.

Pontes de hidrogénio = Ligações químicas em que dois eletrões são compartilhados por três átomos.

Potencial zeta = termo científico para potencial eletrocinética. Medida da magnitude da repulsão electroestática, carga ou atração entre as partículas

Recuperação = quantidade de um elemento relativa à alimentação, num produto.

Teor = quantidade de um elemento numa mistura.

Tratamento por plasma = ionização elétrica de um gás na superfície do material a tratar modificando-o permanentemente. Aumenta a molhabilidade dos plásticos.

Tensão superficial = trabalho necessário para, a pressão e temperatura constantes, aumentar a interfase entre dois fluidos de uma unidade de medida.

Tensão superficial crítica = tensão superficial do líquido para a qual a superfície do sólido exhibe uma transição de hidrofóbico para hidrofílico.



## LISTA DE ABREVIATURAS

°C = Graus Celcius

% = Percentagem

$\eta$  = Recuperação

$\gamma$  = Tensão superficial

$\rho$  = Densidade

A = Área

ABS = Acrilonitrilo-butadieno-estireno

APA = Agência Portuguesa do Ambiente

cm<sup>3</sup> = Centímetro cúbico

CaCl<sub>2</sub> = Cloreto de Cálcio

CaLS = Lignosulfonato de Cálcio. Polímero natural, polieletrólito aniónico solúvel em água, subproduto da produção de polpa de madeira.

C<sub>D</sub> = Coeficiente de arrasto

DEFRA = *Department for Environment Food & Rural Affairs*

EEE = Equipamento Elétrico e Eletrónico

g = Grama

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = Ácido sulfúrico

Kg = Quilograma

l = litro

m = Metro

m<sup>2</sup> = Metro quadrado

m<sup>3</sup> = Metro cúbico

mg = miligrama

MIBC = Metilisobutilcarbinol

ml = Mililitro

N = Newton

NaOH = Hidróxido de sódio

PA6 = Poliamida 6

PC = Policarbonato

PE = Polietileno

PE-HD = Polietileno de alta densidade

PE-LD = Polietileno de baixa densidade

PE-LLD = Polietileno linear de baixa densidade

PET = Politereftalato de etileno

PF = Fenol

POM = Polioximetileno

PP = Polipropileno

PS = Poliestireno

PS-E = Poliestireno expansível

PTFE = Politetrafluoro etileno

PUR = Poliuretano

PVC = Poli(cloreto de vinilo)

Q = Caudal

$Q_H$  = Caudal hídrico

REEE = Resíduo de Equipamento Elétrico e Eletrónico

rpm = Rotações Por Minuto

s = Segundo

SAN = Acrilonitrilo de estireno

SPI = *Society of Plastic Industry*

t = Teor

UP = Poliéster

V = Volume

WRAP = *Waste & Resources Action Programme*

# **1. INTRODUÇÃO**

A evolução económica e social, registada desde da Revolução Industrial, empolou o consumo das famílias e da indústria provocando o conseqüente aumento da produção de resíduos, transformando a gestão de resíduos numa problemática altamente discutida por todo o mundo, com graves implicações ambientais e de saúde pública.

No contexto da engenharia geológica e de minas, o estudo do processamento de resíduos é vital, não só devido aos fatores ambientais associados, mas também à sustentabilidade do sistema, uma vez que os resíduos são provenientes de matérias-primas valiosas e muitas vezes não renováveis. Nesta dissertação serão explanados os esforços legislativos e sociais realizados, para solucionar e/ou mitigar o desperdício que se tem assistido com a não reciclagem e/ou valorização dos resíduos.

A necessidade de eliminação dos resíduos de forma ambientalmente sustentável é uma realidade e objeto de estudo de vários investigadores por todo o mundo. A deposição dos resíduos sólidos em lixeiras a céu-aberto há muito deixou de ser aceitável, hoje em dia, a deposição dos mesmos em aterros sanitários torna-se uma decisão cada vez mais dispendiosa, monetária e ambientalmente.

A gestão dos resíduos é uma temática em constante desenvolvimento e investigação, requerendo atualização constante, de forma a adequar as técnicas, tecnologias e programas de gestão, às mudanças comportamentais da sociedade, tais como; inovação na indústria dos materiais e/ou consciência ambiental. De forma a garantir a inovação e desenvolvimento da gestão dos resíduos são elaborados programas de gestão com metas e objetivos a cumprir. No caso português os programas institucionalizados visam o cumprimento das metas e objetivos definidos pela União Europeia. A identificação dos canais de tratamento de resíduos com menor impacto ambiental é prioritária.

A União Europeia elaborou uma hierarquia das opções de gestão dos resíduos (Figura 1) onde são determinadas: a prioridade dos tratamentos e formas de valorização dos resíduos. (LIPOR, 2012)



Figura 1 – Hierarquia das opções de gestão de resíduos, definida pela União Europeia. (Fonte: LIPOR)

Como se verifica pela análise da Figura 1, é dada prioridade à prevenção e à redução dos resíduos. Tendo em base esses conceitos, foi elaborado um conjunto de medidas de sensibilização das

populações e produtores de forma a reduzir a quantidade de resíduos, por exemplo, pelo desenvolvimento de produtos concentrados de forma a diminuir o tamanho das embalagens. A reciclagem aparece como opção mais favorável que a valorização energética e a eliminação. Note-se que a reciclagem só pode ser uma verdadeira opção para os materiais recicláveis, tais como o vidro, papel/cartão, metais (ferrosos e não ferrosos) e plástico.

Atualmente, em termos globais, o papel e o plástico são os dois materiais recicláveis mais presentes nos resíduos urbanos. (PACHECO, *et al.* 2012) O aumento de resíduos plásticos deve-se ao aumento da substituição de materiais nobres (vidro, madeira, metal ou cerâmica) por plástico dado ao seu custo de produção mais reduzido, facilidade de transformação, possibilidade de incorporação dos mais diversos aditivos, leveza e resistência física. (SANTOS, 2009; BURAT, *et al.*, 2009)

O aumento dos resíduos plásticos tem grande impacto na gestão de resíduos. A disposição em aterro será de longa duração, uma vez que são materiais com biodegradabilidade muito baixa, com o declínio do espaço disponível para aterro esta opção é cada vez mais dispendiosa e a incineração dos resíduos pode levar à emissão gases e formação de cinzas tóxicas. Como opções viáveis, restam a reciclagem e a valorização dos resíduos plásticos.

Em Portugal, o ciclo de recuperação dos resíduos plásticos é iniciado com a deposição, por parte dos cidadãos, seguida da recolha pelos sistemas de gestão de resíduos sólidos existentes em cada localidade. Às empresas gestoras cabe fazer a separação inicial, por tipo de polímero constituinte, sendo os produtos posteriormente enviados para os recicladores acreditados, através da Sociedade Ponto Verde. A necessidade de separação por tipo de polímero deve-se, quer à incompatibilidade dos polímeros entre si tornando a sua recuperação impossível quando em conjunto, quer à inviabilidade económica a nível industrial por perda de propriedades físico-mecânicas do plástico resultante da utilização de misturas. (SANTOS, 2009)

A eficiência de separação dos plásticos por tipo de polímero é, ainda hoje, uma problemática, sendo alvo dos mais diversos estudos. Os plásticos são, por definição, polímeros com contaminantes (produtos da própria polimerização) e aditivos, que conferem propriedades físicas distintas, consoante o uso final a dar ao material plástico. Desta forma, o mesmo material polimérico pode possuir diferentes características físico-químicas, o que dificulta a sua identificação e posterior separação. Para tentar colmatar esta dificuldade e melhorar a sua gestão, os resíduos foram divididos tendo por base a proveniência.

De acordo com a PlasticsEurope, dos 47 milhões de toneladas de resíduos plásticos produzidos na Europa em 2011, 5,4% derivaram dos denominados equipamentos elétricos e eletrónicos (EEE), formando um grupo de resíduos com gestão diferenciada dos demais resíduos de plásticos, os resíduos de equipamento elétrico e eletrónico (REEE).

Em regra, os plásticos provenientes de EEE possuem aditivos tais como retardadores de chama ou plastificantes. Os plásticos mais comumente encontrados nos REEE são o polipropileno (PP),

poliestireno (PS), polietileno (PE), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliamida (PA) e o poliuretano (PUR). (PlasticsEurope, 2012)

Nesta dissertação foi estudada a viabilidade de separação de uma mistura complexa de 7 polímeros diferentes, provenientes de REEE: acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo estireno (SAN), poli(cloreto de vinilo) (PVC), poliamida 6 (PA6), polipropileno (PP), polioximetileno (POM) e poliestireno (PS), sendo este último subdividido em PS com cargas minerais ( $PS_c$ ) e sem cargas minerais ( $PS_s$ ).

Foram utilizadas técnicas bem conhecidas do tratamento de minérios; duas técnicas de concentração gravítica – elutriação e flutuação em solução de hidróxido de sódio (NaOH) – e flutuação por espumas.

Parte do trabalho conducente a esta dissertação foi realizado no âmbito do projeto AMB3E/20NCML-2918, ao qual estive associada entre 2009 e 2010.

## **1.1. Objetivo**

O objetivo da presente dissertação é o estudo da separabilidade de alguns polímeros ocorrentes nos Resíduos de Equipamento Elétrico e Eletrónico (pequenos equipamentos), por técnicas de processamento de minérios: elutriação, flutuação por espumas e flutuação em solução de NaOH.

Para o cumprimento do objetivo proposto, foram realizadas as tarefas que se seguem:

- Recolha de amostras de plásticos na Recielectric,
- Desmantelamento manual seguido de fragmentação mecânica em moinho de lâminas,
- Crivagem a seco, com vista à obtenção de frações granulométricas bem definidas,
- Ensaio de elutriação com os diferentes tipos de polímeros em estudo,
- Ensaio de flutuação por espumas dos polímeros de densidade semelhante,
- Ensaio de flutuação em solução de NaOH com a mistura binária PS s/cargas e ABS,
- Análise e discussão dos resultados obtidos.

## **1.2. Metodologia e Estrutura da dissertação**

A etapa inicial do trabalho consistiu na visita às instalações da Recielectric e Recipolymers, ambas empresas do grupo Ambigroup, para recolha de amostras para o desenvolvimento do trabalho experimental. Conhecer o trabalho efetuado, as necessidades e objetivos de ambas as empresas foi fundamental para o desenvolvimento do trabalho.

A recolha de informação, através de pesquisa bibliográfica, nacional e internacional, sobre os plásticos, a sua reciclagem e separação, legislação vigente em Portugal e na Europa e técnicas de separação gravítica, em especial elutriação, e flutuação por espumas, constituiu a etapa seguinte. A recolha de informação manteve-se até ao final do trabalho.

Seguidamente iniciou-se o trabalho experimental:

- Preparação das amostras,
- Elaboração de um plano experimental para os ensaios de elutriação,
- Execução do plano experimental para a separação por tipo de polímero pela técnica de elutriação,
- Análise dos produtos obtidos na elutriação e consequente escolha dos polímeros a serem separados por flutuação por espumas,
- Elaboração de um plano experimental para os ensaios de flutuação por espumas,
- Execução do plano experimental para a separação por tipo de polímero pela técnica de flutuação por espumas,
- Análise dos produtos obtidos na flutuação por espumas,
- Realização dos ensaios de flutuação em solução de NaOH da mistura binária PS s/cargas e ABS.

A última etapa consistiu na elaboração da dissertação, organizada por capítulos, que pretende transmitir a informação pertinente para o trabalho realizado, bem como os resultados e conclusões obtidas de forma clara e explícita. A dissertação está dividida em 8 capítulos e 4 anexos.

Um resumo descritivo dos capítulos presentes desta dissertação, com exceção do presente capítulo, apresentam-se abaixo:

Capítulo 2: Estado da arte. Descreve as características, génese e consumo dos plásticos, principalmente dos plásticos em estudo, a sua separação por tipo de polímero e posterior reciclagem. Introduce a temática dos resíduos de equipamento elétrico e eletrónico. Descreve o conceito de concentração gravítica, em particular a elutriação e a separação em líquidos densos, e a técnica de flutuação por espumas.

Capítulo 3: Descrição e preparação das amostras utilizadas e método de análise dos resultados. Descreve a recolha das amostras bem como o seu posterior processamento e os critérios da análise de resultados, conceitos de teor e recuperação.

Capítulo 4: Separação dos REEE pela técnica de elutriação. Descreve o processo de elutriação utilizado na separação por tipo de polímero, da mistura de plásticos: ABS + PS s/cargas + SAN + PP + PVC + PS c/cargas + POM + PA6. É descrita a metodologia utilizada, apresentados os resultados obtidos, e realizada uma análise crítica à aplicabilidade do processo.

Capítulo 5: Separação dos REEE pela técnica de flutuação por espumas. Descreve o processo utilizado na separação por tipo de polímero, das misturas binárias de plásticos: ABS+PS s/cargas e

PVC+POM. É descrita a metodologia utilizada, apresentados os resultados obtidos, e realizada uma análise crítica à aplicabilidade do processo.

Capítulo 6: Processamento da mistura binária de ABS+PS s/cargas pela técnica de flutuação em solução de NaOH. É descrita a metodologia utilizada, apresentados os resultados obtidos, e realizada uma análise crítica à aplicabilidade do processo.

Capítulo 7: Conclusões gerais. São apresentadas as conclusões gerais obtidas.

Capítulo 8: Considerações finais e trabalho futuro. É apresentada uma reflexão do trabalho possível de ainda ser realizado num futuro próximo.

Referências bibliográficas.

Anexo I: Amostras utilizadas no trabalho experimental.

Anexo II: Tabela das velocidades ascensionais médias do líquido, atingidas no processo de elutriação.

Anexo III: Resultados dos ensaios preparatórios da elutriação.

Anexo IV: Descrição do processo de lavagem cáustica.



## **2. ESTADO DA ARTE**

## 2.1. Introdução

Os materiais tradicionais, tais como metal, madeira, cerâmica e vidro têm vindo a ser substituídos pelo plástico, devido à sua grande funcionalidade, facilidade de processamento, leveza e baixo custo associado. (SANTOS, 2009)

O aumento do consumo de materiais plásticos, principalmente de materiais com tempo de vida útil curto, provoca o conseqüente aumento do resíduo plástico, que dada a baixa biodegradabilidade dos mesmos cria um problema sério na gestão de resíduos, uma vez que, se colocados em aterros ocupam muito espaço durante um longo período de tempo. Sendo que a sua incineração também não é a opção mais indicada, dado que alguns plásticos quando queimados produzem gases e cinzas tóxicas, contendo dioxinas, cloro, entre outros.

Além das preocupações ambientais, os custos associados à não valorização dos resíduos plásticos são altos, uma vez que estes derivam do petróleo, uma matéria-prima bastante valiosa de fonte não renovável.

Este capítulo apresenta os equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) e os resíduos produzidos, bem como o enquadramento legislativo dos resíduos de equipamento elétrico e eletrônico (REEE), as principais características do plástico, vantagens e desvantagens da reciclagem dos resíduos plásticos e comportamento de outros Países em relação à sua reciclagem. São ainda analisadas as limitações das técnicas e equipamentos utilizados na reciclagem do plástico apontando estudos já realizados, finalmente são apresentadas as técnicas de separação gravítica e flutuação por espumas.

## 2.2. Plástico

A palavra “plástico” deriva do adjetivo grego *plastikos* que significa “moldáveis”. Os plásticos são materiais constituídos por longas cadeias de moléculas, polímeros.

Os plásticos derivam de produtos orgânicos, os materiais utilizados na sua produção são produtos naturais: celulose, carvão, gás natural, sal e petróleo.

Na prática, além da matriz macromolecular, o plástico contém, impurezas (ocasionais ou provenientes do processo de polimerização) e aditivos. Os aditivos são incorporados nos polímeros por forma a conferir-lhes propriedades específicas, quer durante a sua transformação quer enquanto produtos acabados, como por exemplo, os retardadores de chama – a fim de aumentar a resistência à combustão.

Apesar da existência de diversas classificações para os polímeros, obtidas tendo em conta vários parâmetros, os materiais poliméricos podem ser colocados numa de duas classificações maiores:

materiais termoendurecíveis ou materiais termoplásticos, de acordo com as mudanças físicas que ocorrem quando os materiais são sujeitos a aquecimento e arrefecimento. (SANTOS, 2009)

Os plásticos termoendurecíveis ganham a forma de produtos rígidos por ação do calor e de reações químicas e não são suscetíveis de serem moldados novamente por ação do calor. O processo de endurecimento dá origem às reticulações que conferem a estes materiais algumas das suas propriedades mecânicas, tais como, a estabilidade dimensional, rigidez e ausência de ductilidade. Temos como exemplos as resinas insaturadas de poliéster (UP), o Fenol formaldeído (PF), o Politetrafluoro etileno (PTFE) ou o Poliuretano (PU). (SANTOS, 2009)

Os Termoplásticos quando submetidos a temperaturas elevadas amolecem, endurecendo de novo quando arrefecem, o que permite moldá-los sucessivas vezes. O número de ciclos de aquecimento é limitado devido ao envelhecimento térmico, causado pela exposição repetida a temperaturas elevadas provoca a eventual degradação das matérias. Atualmente cerca de 90% dos plásticos utilizados são deste tipo. Temos como exemplos o Policarbonato (PC), o Polietileno (PE), o Politereftalato de etileno (PET), o Poli(cloreto de vinilo) (PVC), o Polipropileno (PP), o Poliestireno (PS), o Poliestireno expandido (PS-E) ou o Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). (SANTOS, 2009)

O plástico é um material dotado de grande versatilidade, podendo adquirir as mais variadas formas. Pode ser rígido ou flexível, transparente ou opaco, resistente à humidade ou solúvel em água – as possibilidades são praticamente infinitas. É um material higiénico e asséptico, bom isolante térmico (estima-se que por cada quilograma de petróleo utilizado na produção de poliestireno expandido utilizado em placas de isolamento se poupam 150kg de petróleo em energia para climatização), é durável e fiável – não corrói, não enferruja e requer menor manutenção do que qualquer outro material tradicional.

### **2.2.1. Produção/Consumo de plástico**

De acordo com a Associação Europeia da Indústria dos Plásticos (PlasticsEurope), em 2012, a produção mundial de plástico foi, de cerca de, 280 milhões de toneladas, continuando o padrão de crescimento da indústria desde 1950, aproximadamente 9% ao ano (Figura 2).

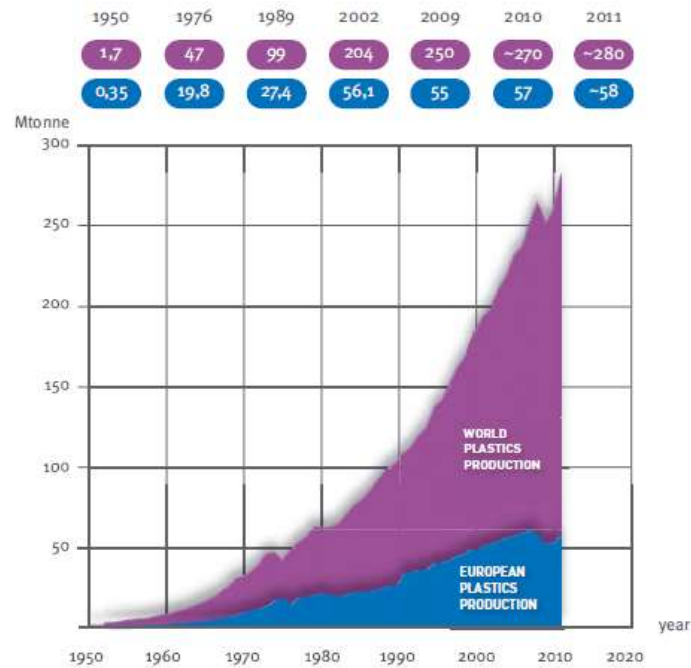


Figura 2 – Produção mundial de plástico entre 1950 e 2012. (Fonte: PlasticsEurope, 2012)

Das 47 milhões de toneladas de plásticos consumidas na Europa em 2011, 25,1 milhões de toneladas acabaram no sistema de resíduos, aumentando em 2,4% a quantidade de resíduos de plástico em relação ao ano transato, o que representou um aumento superior ao registado no consumo (+1,1%). (PlasticsEurope, 2012)

Com estas quantidades de resíduo de plástico, impera a necessidade de reciclar, dado que segundo estudos efetuados, comprovou-se que a reciclagem, quando comparada com a incineração com recuperação energética, deposição em aterro e pirólise, é a melhor opção, visando a alteração climática e a depleção dos recursos naturais. (WRAP, 2010)

Em termos de mercado, destacam-se 6 grandes tipos de plástico: (PlasticsEurope, 2012)

- Polietileno (PE), incluindo o de baixa densidade (PE-LD), o linear de baixa densidade (PE-LLD) e o de alta densidade (PE-HD);
- Polipropileno (PP);
- Poli(cloreto de vinilo) (PVC);
- Poliestireno sólido (PS) e expandido (PS-E);
- Politereftalato de etileno (PET);
- Poliuretano (PUR).

Juntos atingem 80% do total da procura de plástico na Europa, na Figura 3 apresenta-se a distribuição dos tipos de plásticos consumidos na Europa em 2011.

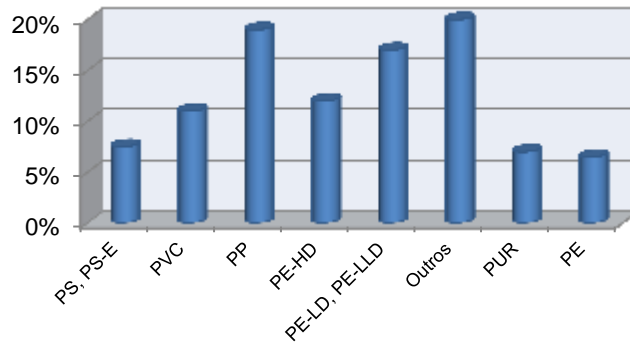


Figura 3 – Consumo europeu de plásticos, por tipo de polímero constituinte. (Fonte: PlasticsEurope, 2012)

Os plásticos têm um papel vital em quase todos os aspetos da vida moderna. Inegavelmente ajudam em diferentes formas, de modo a melhorar a qualidade de vida e o bem-estar. Os mesmos são utilizados para as mais diversas funções tais como embalar e transportar comida, na tubagem de água e esgotos, em brinquedos para crianças, no vestuário, na medicina (próteses, costuras...), em viaturas, em equipamento eletrónico e em muitos outros (Figura 4).

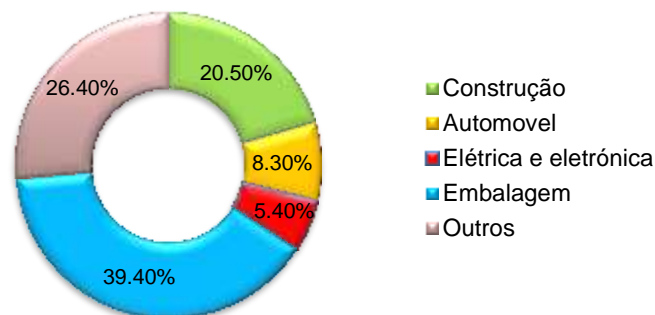


Figura 4 – Consumo de plásticos na Europa, em 2011, por segmento. (Adaptado de: PlasticsEurope, 2012)

Nos equipamentos elétricos e eletrónicos é utilizado 5,4% da quantidade de plástico consumido na Europa (47 milhões de toneladas).

De acordo com a PlasticsEurope, a gestão de resíduos plásticos deve:

- Tomar em consideração o impacto do ciclo de vida do produto;
- Parar com o desperdício de plásticos em aterros;

- Seguir a hierarquia da gestão dos resíduos, utilizando uma combinação de opções de recuperação de forma a otimizar os resultados económicos e ambientais;
- Assegurar que o tratamento e a valorização dos resíduos atendem aos padrões ambientais.

### 2.2.2. Reciclagem do plástico

O termo reciclagem é comumente utilizado para designar o reaproveitamento de materiais em fim de vida ou pós consumo como matéria-prima para um novo produto. (SANTOS, 2009)

Os resíduos plásticos podem ser valorizados de forma a serem novamente úteis, através de processos de reciclagem ou de recuperação energética.

A primeira etapa que conduz ao processo de reciclagem consiste em depositar, nos locais adequados, os resíduos plásticos.

Depois de depositados, os resíduos têm de ser recolhidos, o que usualmente é da responsabilidade das entidades municipais – recolha –, de forma a serem encaminhados para estações de triagem, onde são separados por tipo de plástico – triagem –, para que possam ser encaminhados para os recicladores adequados, sendo produzido plástico reciclado, normalmente sob a forma de granulado.

O passo da triagem, no caso do material plástico é extremamente importante dado que a reciclagem mecânica (à exceção dos plásticos mistos) é monomaterial, ou seja, cada reciclador recicla um tipo ou uma família de plásticos. Com o produto final podem ser feitos novos objetos de plástico, após envio para o transformador. O ciclo de vida do plástico apresenta-se esquematizado na Figura 5.



Figura 5 – Esquema ilustrativo do ciclo de vida do plástico (Fonte: Plastval)

Existem 3 tipos de reciclagem de plásticos (www.eco4planet.com):

**Reciclagem primária ou pré consumo:** Realizada com materiais termoplásticos provenientes de resíduos industriais, que são limpos e facilmente identificáveis. Tecnologias convencionais de processamento convertem-los em produtos com características de desempenho idênticas aos materiais fabricados a partir de plástico virgem.

**Reciclagem secundária ou pós consumo:** Realizada com os resíduos plásticos recolhidos em ecopontos, sucatas, entre outros. É feita com os mais diversos tipos de materiais e resinas que são separados e passam por um conjunto de operações mecânicas de modo a serem transformados em granulado plástico.

**Reciclagem terciária:** Conversão de resíduos plásticos em produtos químicos e combustível, por processos termoquímicos. Os plásticos são convertidos em matérias-primas podendo originar novamente resinas virgens ou outras substâncias interessantes para a indústria, como gases e óleos combustíveis.

A indústria de transformação exige, geralmente, matéria-prima com elevada pureza. Assim, a reciclagem dos materiais exige a separação dos diferentes tipos de plásticos. Ao contrário do que se passa com outros tipos de materiais, como é o caso dos metais, ferrosos e não ferrosos, em que as suas propriedades físicas permitem uma fácil separação dos restantes materiais, a separação de alguns plásticos entre si e mesmo de outros materiais é, ainda hoje, um desafio técnico-científico, sendo a solução comum a triagem manual.

De forma a facilitar a identificação dos plásticos por tipo de polímero constituinte, a *Society of Plastic Industry* (SPI) criou sete símbolos, representando diferentes tipos de plástico (Figura 6). Apesar de em vários países a impressão do código representativo do tipo de plástico ser obrigatório, em Portugal essa marcação não o é. (Plastval)

Símbolo	Tipo de Plástico
	PET (Politereftalato de Etileno)
	PEAD (Polietileno de Alta Densidade)
	PVC (Policloreto de Vinilo)
	PEBD (Polietileno de Baixa Densidade)
	PP (Polipropileno)
	PS (Poliestireno)
	Outros

Figura 6 – Códigos identificativos do tipo de plástico, criadas pela *Society of Plastics Industry*. (Fonte: Plastval)

Sendo comum na triagem manual a separação das peças plásticas inteiras, facilitando assim a identificação do tipo de plástico, numa separação mecânica ou química o mesmo não é possível. A redução de calibre do material, recorrendo a fragmentadores, é nesses casos uma fase crítica na separação dos plásticos, dado que permite:

- Reduzir grandes componentes para tamanhos trabalháveis durante o seu processamento,
- Melhorar a libertação dos materiais constituintes da mistura,
- Aumentar a densidade do lote de plásticos, minimizando os custos com transporte,
- Atingir um tamanho regular das partículas, normalmente muito importante para uma separação eficiente,
- Atingir o tamanho requerido para o produto final (tipicamente a alimentação granulada para uma extrusora industrial necessita ser 3-8 mm).

Desta forma pode-se classificar a separação pelo calibre das peças, isto é, pode-se classificar a separação física de plásticos em triagem automática ou macro separação e separação de materiais granulados ou micro separação.

Devido ao contínuo melhoramento das opções de tratamento de plásticos em fim de vida, e a crescente mudança comportamental das populações, o montante de plástico que acaba em aterro está a decrescer de forma consistente. (PlasticsEurope, 2012)

Na Figura 7 está representada a evolução das taxas de reciclagem e valorização entre 2006 e 2011, na Europa.



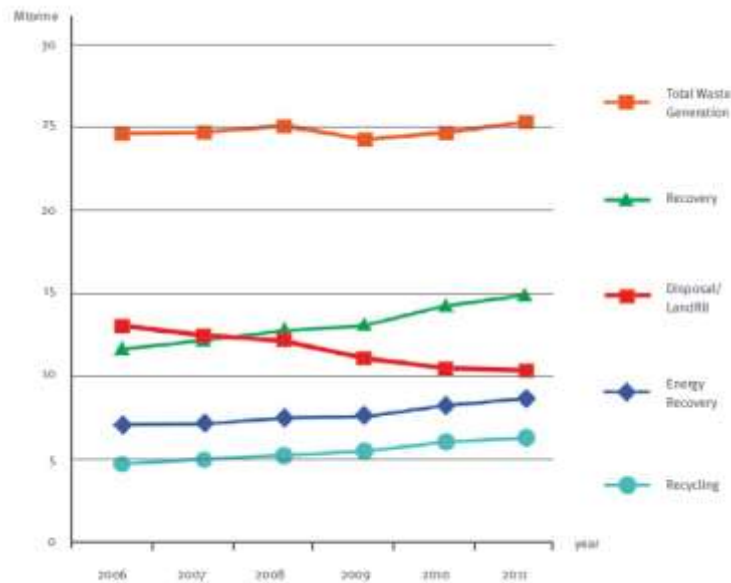


Figura 7 – Reciclagem e valorização dos resíduos plásticos na Europa, entre 2006 e 2011. (Fonte: PlasticsEurope, 2012)

Da análise da Figura 7 verifica-se um aumento das taxas de reciclagem e valorização entre 2010 e 2011 superior à média anual 2006-2011. Por outro lado, verifica-se um decréscimo na utilização da solução de aterro, embora inferior ao esperado, dado o aumento da quantidade total de resíduos gerados e um aumento da solução de recuperação energética de 4,2%, essencialmente devido ao aumento da utilização do plástico na coíncineração.

De acordo com estudos realizados, o plástico reciclado comporta-se de forma equivalente ao material virgem em quase todas as aplicações, sendo que em alguns casos, o plástico reciclado superou os padrões de qualidade do material virgem atualmente em uso. (WRAP, 2010)

Apesar de existirem opiniões contrárias, a reciclagem acarreta benefícios ambientais e monetários, dado que, em comparação com os polímeros virgens; a reciclagem reduz significativamente o CO<sub>2</sub>, uma vez que a energia necessária para a reciclagem do plástico é inferior àquela necessária para a fabricação de novos plásticos e diminui o consumo de petróleo. De notar que dada a grande flutuação da cotação de mercado do petróleo, a relação entre o preço do material virgem e do reciclado não pode ser garantida. (WRAP, 2010)

Em Maio de 2011, a PlasticsEurope instigou a União Europeia (U.E.) e os governos nacionais a objetivar para 2020, zero plásticos em aterro. A Suécia, a Alemanha e o Luxemburgo já recuperam mais de 90% do seu resíduo plástico.

### **2.3. Resíduos de Equipamento Elétrico e Eletrônico (REEE)**

Os Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE) são todos os resíduos, incluindo os componentes, subconjuntos e consumíveis que fazem parte integrante de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE), no momento em que estes são rejeitados. Entendem-se por equipamentos elétricos e eletrônicos, todos aqueles que estão dependentes de correntes elétricas ou campos eletromagnéticos para funcionar corretamente, bem como os equipamentos para geração, transferência e medição dessas correntes e campos. (Decreto-Lei nº 288/2004)

As categorias de REEE definidas e tipo de resíduos abrangidos no Decreto-Lei n.º 288/2004 são:

1. Grandes eletrodomésticos
2. Pequenos eletrodomésticos
3. Equipamentos informáticos e de telecomunicações
4. Equipamentos de consumo
5. Equipamentos de iluminação
6. Ferramentas elétricas e eletrônicas (com exceção de ferramentas industriais fixas e de grandes dimensões)
7. Brinquedos e Equipamento de desporto e lazer
8. Aparelhos médicos (com exceção de todos os produtos implantados e infetados)
9. Instrumentos de monitorização e controlo
10. Distribuidores automáticos

A gestão de REEE encontra-se regulamentada pelo Decreto-Lei n.º 288/2004, de 10 de Dezembro, (e posterior alteração através do Decreto-Lei n.º 174/2005, de 25 de Outubro) que transpõe as Diretivas 2002/95/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Janeiro de 2003, 2002/96/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Janeiro de 2003, alterada pela Diretiva 2003/108/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Dezembro de 2003. Neste diploma, são reiterados os princípios fundamentais da gestão, que passam pela prevenção da produção de REEE, pela promoção da reutilização, da reciclagem e de outras formas de valorização, por forma a reduzir-se a quantidade e nocividades dos REEE a serem geridos, e a contribuir-se para a melhoria do comportamento ambiental de todos os operadores envolvidos no ciclo de vida destes equipamentos.

De modo à correta gestão dos REEE, na legislação fica estabelecido que a responsabilidade da gestão dos REEE cabe a todos os intervenientes no ciclo de vida do EEE e dos REEE e que os municípios, sendo responsáveis, nos termos da legislação em vigor, pela recolha dos resíduos urbanos, devem beneficiar das contrapartidas financeiras necessárias para assegurar a recolha seletiva dos REEE abrangidos pela definição de resíduos urbanos. Deste modo, as entidades intervenientes no ciclo de vida dos EEE e no processo de gestão dos REEE: produtores, distribuidores, municípios, operadores de gestão e utilizadores, devem cooperar entre si, respeitando

as suas responsabilidades. Na Figura 8 encontra-se explicitada a distribuição de responsabilidades no ciclo de vida dos EEE, desde que é colocado no mercado até à gestão do resíduo correspondente.



Figura 8 – Esquema representativo da distribuição de responsabilidades no ciclo dos EEE. (Fonte: CARVALHO, 2008)

Devido a regulações na gestão dos REEE, há a necessidade de separar a fração plástica, bem como os contaminantes, tais como metais e cerâmicas, de forma a maximizar o valor do produto, minimizar o desperdício e os custos de tratamento, atingindo as metas de reciclagem e valorização definidas (Tabela 1).

Tabela 1 – Objetivos mínimos para a valorização, reciclagem e reutilização de REEE, definidos no Decreto-Lei 288/04. Valores em percentagem do peso médio por aparelho.

Categoria de REEE	Valorização	Reutilização e Reciclagem
1 e 10	80%	75%
3 e 4	75%	65%
2, 5, 6, 7 e 9	70%	50%
Lâmpadas de descarga de gás	---	80%

No tratamento dos REEE são necessárias 2 etapas distintas. A primeira consiste na separação de todos os componentes: metais (ferrosos e não ferrosos), borracha, cerâmicas, vidro, circuitos impressos, plásticos e impurezas. Na segunda fase, a fração plástica recolhida é reprocessada, de modo a separar a mistura de plástico por tipo de polímero constituinte. Na Figura 9 pode-se observar a composição típica dos REEE.

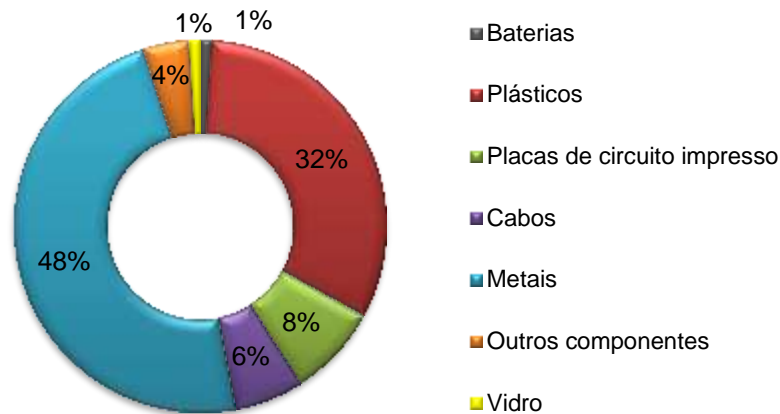


Figura 9 – Composição típica dos REEE, em massa. (Adaptado de WRAP, 2009)

A fração plástica dos REEE pode deter mais de 15 tipos de plásticos de engenharia, incluindo o acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliestireno de alto impacto (HIPS), polipropileno (PP), poliestireno (PS), acrilonitrilo de estireno (SAN), poliésteres (PA), misturas de policarbonato (PC) e ABS entre outros. Bem como uma variedade significativa de aditivos (orgânicos e inorgânicos) adicionados ao plástico, capazes de modificar as propriedades do mesmo tais como; cor, flamabilidade e densidade. (MARTINHO, 2012)

De forma a minimizar ou restringir a presença de substâncias perigosas nos plásticos, a 1 de Julho de 2006, entra em vigor da Diretiva RoHS, determinando que, a partir dessa data, os EEE contendo chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), crómio hexavalente (Cr(VI)), polibromobifenilo (PBB) e/ou éter de difenilo polibromado (PBDE) não podem ser colocados nos mercados nacionais, com exceção dos casos previstos no seu anexo V (anexo que tem vindo a sofrer alterações consecutivas, de forma a adaptá-lo as inovações técnicas e científicas). (CARVALHO, 2008)

O grande objetivo das Diretivas REEE e RoHS prende-se com a redução dos impactes ambientais associados ao ciclo de vida dos EEE, particularmente na fase de resíduo, aumentando os níveis de reutilização e reciclagem e reduzindo a quantidade de REEE a eliminar. A Figura 10 resume os pontos-chave de ambas as diretivas. (CARVALHO, 2008)



Figura 10 – Objetivos chave das Diretivas REEE e RoHS. (CARVALHO, 2008)

A aplicação das medidas e ações instituídas na legislação nacional que regula a gestão do fluxo dos REEE concretizou-se através do licenciamento das entidades gestoras AMB3E - Associação Portuguesa de Gestão de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrónicos e ERP Portugal - Associação Gestora de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrónicos.

As entidades gestoras encontram-se licenciadas, pelo Ministro do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, e pelo Ministro da Economia e da Inovação, com efeitos a partir de 1 de Janeiro de 2006, devendo assegurar os objetivos de gestão de REEE previstos no Decreto-Lei n.º 288/04, de 10 de Dezembro, de acordo com os termos das respetivas licenças até 31 de Dezembro de 2011, com possibilidade de prorrogação por períodos de 5 anos. (Amb3E)

De forma a otimizar a gestão dos REEE do ponto de vista operacional, nas empresas responsáveis pela separação e reciclagem dos REEE, estes são agrupados de acordo com a tecnologia de tratamento instalada, criando-se fluxos operacionais. Cada fluxo é processado individualmente, sendo o mais difícil de processar o correspondente aos equipamentos diversos (Fluxo C), devido ao tamanho reduzido das peças e à grande diversidade de plásticos na sua constituição. A Tabela 2 estabelece a correspondência entre as categorias legais e os fluxos operacionais de REEE.

Tabela 2 – Correspondência entre os fluxos operacionais e as categorias legais (Decreto-Lei nº 288/04) dos REEE.

<b>Fluxo Operacional</b>	<b>Categorias Legais (EEE processados)</b>
<b>Fluxo A – Grandes equipamentos</b>	Categoria 1, excetuando os aparelhos de refrigeração e arrefecimento
<b>Fluxo B – Aparelhos de refrigeração e arrefecimento</b>	Aparelhos de refrigeração e arrefecimento da categoria 1
<b>Fluxo C – Equipamentos diversos</b>	Categorias 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10, exceto lâmpadas fluorescentes e de descarga, monitores e televisores
<b>Fluxo D – Lâmpadas fluorescentes e de descarga</b>	Lâmpadas fluorescentes e de descarga de todas as categorias
<b>Fluxo E – Monitores e televisores (CRT)</b>	Monitores e televisores das categorias 3 e 4

De entre os EEE processados no Fluxo C, o trabalho apresentado focou-se na separação dos plásticos, por tipo de polímero constituinte, ocorrentes nos pequenos eletrodomésticos e impressoras.

Do contacto com a Recielectric foi apurado que os plásticos mais interessantes de separar seriam:

- Poliestireno (PS),
- Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS),
- Acrilonitrilo Estireno (SAN),
- Poli(cloreto de vinilo) (PVC),
- Polipropileno (PP),
- Polioximetileno (POM),
- Poliamida 6 (PA6).

Note-se que a lista supra contém plásticos que não sendo os mais comumente encontrados nos pequenos equipamentos, devido ao elevado valor comercial ou perigosidade ambiental, a separação e posterior reciclagem tornam-se atrativas.

Para uma melhor compreensão do assunto, passa-se à introdução dos tipos de plásticos utilizados neste trabalho.

### **2.3.1. Polímeros em estudo**

Passam-se em revista as propriedades dos 7 polímeros constituintes dos oito plásticos.

#### **Poliestireno (PS)**

O poliestireno é um polímero produzido há mais de 60 anos, tendo começado a ser produzido a nível industrial pela empresa norte americana “Naugatuck” em 1925.

Este homopolímero é termoplástico, e como tal, quando aquecido, amolece e pode ser convertido, quer em produtos semiacabados, como filmes e folhas, quer numa série de artigos acabados. O PS comum possui grande brilho e transparência (semelhante ao vidro) mas é muito sensível aos solventes, sendo usado para embalagens de iogurtes, gelados, louça descartável, entre outros. Devido à sua facilidade de moldação e resistência dielétrica é comumente utilizado para peças de rádio, televisão e componentes eletrônicos.

Principais propriedades do PS:

- Baixo peso,
- Resistência à água,
- Isolante térmico,
- Transparência, com grande facilidade de pigmentação,
- Fácil produção,
- Resistência mecânica e térmica razoável,
- Quebradiço,
- Alto índice de refração,
- Isolante elétrico,
- Baixa deflexão ao calor (82-88°C), impossibilitando a esterilização de artigos em PS.

Existem 4 tipos de básicos de poliestireno (tecplastico.no.comunidades.net):

- PS cristal – Homopolímero amorfo de elevada dureza, brilho e índice de refração. Podem ser adicionados aditivos lubrificantes a fim de coadjuvar o seu processamento. Este tipo de PS é utilizado em artigos de baixo custo, tal como os copos plásticos.
- PS resistente ao calor – Utilizado para confeção de peças de máquinas ou automóveis, ar condicionado, circuladores de ar, ventiladores, exaustores, peças internas e externas de eletrodomésticos e aparelhos eletrônicos.
- PS de alto impacto – Contém entre 5 a 10% de elastómero (borracha), incorporado através de enxerto na cadeia polimérica por processos mecânicos ou diretamente no processo de polimerização. Utilizado no fabrico de utensílios domésticos e brinquedos.
- PS expandido – Polímero que se apresenta como uma espuma semirrígida com marca comercial isopor™ ou esferovite (Portugal). O plástico é polimerizado na presença do agente expansor ou o mesmo pode ser absorvido *a posteriori*. Possui baixa densidade e bom isolamento térmico, sendo utilizado, por exemplo, em isolamentos térmicos, pranchas para flutuação, geleiras isotérmicas.

A adição de cargas é uma opção. As cargas são materiais sólidos e insolúveis que adicionados aos polímeros durante o processamento, e em quantidades suficientes, diminuem o seu custo final ou alteram de forma controlada algumas das suas propriedades físicas. A combinação (polímeros + cargas) produz um material heterogéneo com duas ou mais fases sólidas distintas denominada de compósito.

Estas cargas podem ser classificadas pela sua forma de ação (cargas de enchimento, cargas de reforço e cargas funcionais) ou pela sua natureza ou origem (cargas inorgânicas ou minerais, cargas orgânicas e cargas metálicas).

A nível mundial, a produção de PS representa cerca de 50% do mercado dos polímeros de estireno.

Para este trabalho foi utilizado PS com<sup>1</sup> e sem cargas minerais, tendo as designações de PS<sub>C/</sub> e PS<sub>S/</sub>, respetivamente.

### **Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)**

O Acrilonitrilo-butadieno-estireno é um copolímero composto pela combinação de 3 monómeros; acrilonitrilo, butadieno e estireno; pertencente à família dos polímeros de estireno. A sua fórmula química é  $(C_8H_8.C_4H_6.C_3H_3N)_n$  e a proporção exata de cada componente depende da utilização final do produto para que este se destina. É um sistema de 2 fases, constituído pela inclusão de borracha numa matriz vítrea, no caso, a matriz é o copolímero acrilonitrilo-estireno e a borracha é o copolímero butadieno-estireno. (BILLMEYER, 1984)

O ABS é um termoplástico rígido e leve, com alguma flexibilidade e resistência na absorção de impacto, pode assumir quaisquer formas e cores por moldagem térmica a altas temperaturas e adição de pigmentos. (BILLMEYER, 1984)

Principais propriedades do ABS:

- Resistência a altas e baixas temperaturas,
- Boa resistência mecânica, química, à fadiga, ao impacto e à fusão,
- Facilmente pigmentado,
- Fácil produção,
- Não é inflamável mas mantém a combustão,
- Alta abrasão,
- Impermeável à água, mas ligeiramente permeável ao vapor,
- Isolante elétrico,
- Dúctil a baixas temperaturas,
- Estabilidade dimensional.

Embora o custo de produção do ABS seja sensivelmente o dobro do custo de produção do PS, o mesmo é preferido para muitas aplicações dado a sua dureza, brilho, flexibilidade e melhor isolamento elétrico. (BILLMEYER, 1984)

Pode ser obtido por emulsão, massa e suspensão-massa, sendo que as propriedades físicas do produto varia consoante o seu método de fabrico. O processo de emulsão é preferido para a

---

<sup>1</sup> Carga mineral do poliestireno em estudo – carbonato de cálcio.



fabricação de materiais com alta resistência ao impacto e os processos de massa são preferidos para a fabricação de materiais com menor resistência ao impacto.

Este tipo de plásticos possui características semelhantes aos metais não ferrosos, podem ser perfurados, torneados, fresados, cortados e estampados. Podendo ainda ser galvanizados e metalizados a vácuo.

A nível mundial a produção de ABS representa cerca de 11% do mercado dos polímeros de estireno. (www.textoscientificos.pt)

### **Acrilonitrilo estireno (SAN)**

O acrilonitrilo estireno é um copolímero formado por dois monómeros, o estireno e o acrilonitrilo, possuindo entre 65 e 80% de estireno na composição mais habitual; pertencente à família dos polímeros de estireno. (BILLMEYER, 1984)

Principais propriedades do SAN:

- Flexível,
- Duro,
- Transparente, de estrutura amorfa,
- Facilmente processável,
- Melhor resistência ao impacto, tensão e flexão que os homopolímeros de estireno,
- Boa resistência química,
- Praticamente impermeável ao vapor de água,
- Muito boa resistência térmica.

A nível mundial, a produção de SAN representa cerca de 1% do mercado dos polímeros de estireno.

### **Poli(cloreto de vinilo) (PVC)**

O poli(cloreto de vinilo), descoberto por Baumann em 1872 e produzido industrialmente a partir de 1931, é, hoje em dia, um dos termoplásticos mais utilizados mundialmente. A sua procura ascende às 35 milhões de toneladas por ano, sendo o segundo mais procurado, após o polietileno, líder em volume de vendas. O PVC é o único, dos materiais plásticos mais comuns, que não é originado 100% a partir do petróleo; é um composto de sal (57%) e de petróleo ou gás (43%): cloreto é obtido a partir da decomposição por eletrólise da água salgada e etileno obtido do petróleo ou gás através do processo de *cracking*. (PlasticsEurope; Instituto do PVC)

São necessárias medidas adicionais na proteção das pessoas e do ambiente na polimerização do cloreto de vinilo, dada a sua natureza carcinogénica.

Principais propriedades do PVC:

- Custo reduzido,
- Alta performance,
- Relativa instabilidade ao calor e à luz (são adicionados estabilizadores para melhor esta instabilidade),
- Cristalinidade muito baixa,
- Rígido,
- Impermeável,
- Boa resistência ao impacto,
- Boa resistência química.

Devido às suas propriedades, baixo custo de produção e alta performance, combinado com a grande variedade de produtos que podem ser obtidos através de diferentes condições e técnicas de processamento, o PVC tornou-se um polímero universal. (SHOJAI-SADAR, *et al.*, 2011)

O grande aumento dos resíduos de PVC acarreta preocupações acrescidas quando ao fim a dar aos mesmos, uma vez que sendo a disposição em aterro uma solução cada vez mais dispendiosa e em alguns países proibitiva, a eliminação do PVC por esse sistema tem consequências ambientais mais graves, dada a grande possibilidade de contaminação de solos e águas subterrâneas por cloretos, fruto da decomposição do PVC. A incineração é também uma opção inviável para este polímero, uma vez que com a queima são produzidos vapores e cinzas altamente tóxicos – hidróxido de cloro, dioxinas contendo cloro, entre outros – que se traduzirão em poluição atmosférica grave e encurtamento da vida útil do incinerador. (BURAT, *et al.*, 2009)

### **Polipropileno (PP)**

O polipropileno é desenvolvido em 1954 com recurso a catalisadores *Ziegler-Natta*. Este é obtido através da polimerização do gás propeno ou propileno e pode ser um homopolímero ou um copolímero, consoante a sua polimerização é feita exclusivamente com recurso ao monómero propeno ou com adição de eteno, respetivamente. A adição de eteno favorece a resistência ao impacto e a transparência. (pt.scribd.com)

Principais características do PP:

- Baixo custo de produção,
- Estrutura semi-cristalina,
- Resistência à fadiga,
- Baixo peso específico,
- Boa transparência,
- Baixa resistência ao impacto a baixas temperaturas
- Boa resistência ao impacto para temperaturas superiores a 15°C,

- Boa resistência à oxidação,
- Elevada resistência química e a solventes,
- Fácil coloração,
- Fácil moldagem,
- Boa estabilidade térmica.

Dadas as suas características mecânicas e baixo custo é muitas vezes substituto de polímeros sintéticos.

### **Polioximetileno (POM)**

Também conhecido por Acetal™ ou poliacetal, é um polímero sintético de formaldeído ou de trioxano. Apesar dos produtos poliméricos de formaldeído serem conhecidos há mais de 100 anos, sendo estudados mais aprofundadamente por Staudinger (1925), apenas se conseguiu produzir polímeros termicamente estáveis décadas depois. A estabilidade conseguida permitiu a proliferação do POM nos mais variados produtos. (BILLMEYER, 1984)

Polímero de grande peso molecular, parcialmente cristalino, tipicamente, 75% cristalino; é processado por moldação convencional e técnicas de extrusão.

Principais características do POM:

- Ponto de fusão a 180°C,
- Insolúvel aos mais comuns solventes, a temperatura ambiente,
- Grande resistência ao choque (450 000 psi),
- Grande resistência a forças de compressão (10 000 psi),
- Rígido,
- Resistência à abrasão e ao desgaste,
- Estruturalmente estável,
- Resistente à corrosão,
- Resistente às condições ambientais e à abrasão.

Dadas as suas características e propriedades físicas é tipicamente utilizado em substituição do vidro, zinco e ferro, na indústria automobilística, na construção de equipamentos domésticos e industriais, nomeadamente para elaboração de peças de precisão.

### **Poliamida 6 (PA6)**

Poliamida 6, genericamente conhecida como *Nylon-6*, é um polímero formado por caprolactama, polimerização por abertura de anel. A investigação na produção de fibras sintéticas a partir de

poliamidas começou em 1928, tendo sido no ano de 1943 o início da comercialização do PA6. (BILLMEYER, 1984)

Principais propriedades da PA6:

- Boa resistência a solventes,
- Utilizações elétricas restritas a baixas frequências,
- Estrutura semi-cristalina,
- Maleável quando adicionado plastificante, prejudicando a resistência à tração,
- Bom isolante acústico,
- Boa resistência ao impacto,
- Rígido,
- Boa resistência ao desgaste,
- Boa resistência a solventes,
- Capacidade de absorção de água,
- Boa estabilidade estrutural,
- Excelente relação custo/desempenho.

O uso mais importante da poliamida 6 é como substituto dos metais. (BILLMEYER, 1984)

Ao longo dos anos têm sido investigadas diversas tecnologias promissoras para a separação de misturas de termoplásticos, na secção seguinte passa-se em revista algumas.

### 2.3.2. Tecnologia estudada

As tecnologias investigadas incluem: análise térmica, hidrociclonagem, flutuação, sedimentação, despolimerização, purificação, repolimerização, dissolução seletiva, espectrometria de infravermelhos, emissões laser e incorporação de marcadores químicos nos diferentes tipos de plástico. (BURAT, 2009)

Equipamentos com base na técnica de espectrometria de infravermelho próximo (NIR – *near infra red*), consistindo na exposição dos materiais a radiação NIR, e técnicas de transmissão e reflexão de raios-X, permitem detetar componentes e aditivos com átomos pesados (Cl, Br, Cd, Pb, entre outros). (SANTOS, 2009)

A maioria dos recicladores, atualmente, possui a capacidade de separar o ABS e o PS de PE, PP e PVC. Misturas de ABS e PS são difíceis de separar dada a grande semelhança nas características físicas de ambos, mas dada a incompatibilidade dos dois polímeros aquando da extrusão a separação é essencial, tendo sido alvo de diversos estudos, alguns com resultados promissores, uns dos mais recentes apresentado pela WRAP, no seu relatório final em 2010, no qual estudou a viabilidade da separação ótica de uma mistura binária de ABS e PS, avaliando diversos separadores elegendo o separador TITECH NIR como o mais promissor.

O Separador TITECH NIR apresentou resultados animadores, conseguindo produzir frações de ABS e PS com teores de 80-85%, respetivamente, em apenas uma passagem, sendo que com três passagens e alimentação de 1 ton/h foram conseguidos teores de 95%, teor aceitável para uma reciclagem eficiente. No entanto, foram detetados alguns inconvenientes: apenas 50% da alimentação conseguiu ser identificada, dada a inabilidade de identificação do material de cor escura dos sensores NIR e à necessidade de frações granulométricas superiores a 6 mm.

A separação de materiais granulados, tal como o nome indica, é efetuada após a fragmentação do material a separar. De acordo com o "*Final Report – DEFRA Waste Research Team*", o tamanho das partículas de plástico proveniente de REEE têm uma média de 3,6 mm, variando entre os 2,2 e 5,9 mm.

Dos diversos estudos para a separação de materiais granulados, efetuados ao longo dos anos, destaco aqueles que estudam a separação de plásticos recorrendo a técnicas de processamento de minérios, baseando-se nas propriedades físicas e físico-químicas superficiais, tais como; densidade, forma, calibre, tensão superficial e molhabilidade. Estas podem, ainda, ser divididos em técnicas de separação a seco e técnicas de separação a húmido.

As técnicas de separação a seco utilizadas na separação de plásticos incluem a separação triboelétrica: tipo de separação electroestática que utiliza o carregamento elétrico das partículas por fricção, e a mesa oscilante por via seca, de funcionamento idêntico à mesa oscilante por meio húmido, diferindo na presença de ar, em substituição da água.

As técnicas de separação a húmido utilizadas na separação de plásticos incluem os processos de concentração gravítica, basados na diferença de densidade dos materiais em estudo, e de flutuação.

Os processos de concentração gravítica são processos, normalmente, de baixo custo inicial e operacional, e com baixo impacto ambiental, se a água utilizada for recirculada e reutilizada, uma vez que nestes processos não são utilizados reagentes químicos. No processamento de materiais plásticos, tem sido estudada a viabilidade das técnicas de jigagem, separação densitária (separação por meios densos), concentração fílmica (mesa oscilante), hidroclassificadores (hidrociclones) e elutriação.

A flutuação por espumas é o principal, e mais eficiente, método de separação no processamento de minérios, podendo vir a ser útil, também, na separação de misturas de plásticos.

Nesta dissertação é estudada a viabilidade das técnicas de elutriação, flutuação em solução de NaOH e flutuação por espumas na separação de alguns plásticos ocorrentes nos REEE (pequenos eletrodomésticos e impressoras), incidindo sobre estes um estudo mais aprofundado.

## 2.4. Concentração Gravítica

Os métodos de separação gravítica separam dois ou mais materiais, de diferentes densidades, pelos seus movimentos relativos em resposta à gravidade e uma ou mais forças, normalmente a força de resistência oferecida pelo movimento da água. (WILLS, 2006)

Para uma separação eficiente, é essencial que entre os materiais exista uma diferença de densidades suficiente. Uma forma de avaliar a separabilidade teórica entre materiais é considerando o Critério de Concentração (1).

$$|CC| = \frac{D_h * D_f}{D_l * D_f} > 2,5 \quad (1)$$

Onde:

- CC = Critério de concentração;
- $D_h$  = Densidade da espécie densa;
- $D_f$  = Densidade do fluido;
- $D_l$  = Densidade da espécie leve.

De acordo com este critério, os materiais em estudo serão facilmente separáveis se o valor do CC for superior, em módulo, a 2,5, sendo que a eficiência da separação decresce com o decréscimo, em módulo, do mesmo valor.

Os plásticos em estudo possuem as densidades descritas na Tabela 3, determinadas analiticamente pelo Pólo de Inovação em Engenharia de Polímeros (PIEP) na Universidade do Minho.

Tabela 3 – Densidade e desvio padrão dos plásticos utilizados no estudo, determinadas pelo PIEP.

Plástico	PS <sub>cl</sub>	PS <sub>sl</sub>	ABS	SAN	PVC	PP	POM	PA6
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,22 ± 0,01	1,04 ± 0,01	1,03	1,06	1,43 ± 0,04	0,90	1,39 ± 0,02	1,13

Assim, e de acordo com as densidades referidas em cima, e considerando-se a densidade da água da rede (utilizada nos ensaios), com uma densidade de 1 g/cm<sup>3</sup> têm-se as relações do critério de concentração calculadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores resultantes do cálculo do Critério de Concentração para os plásticos em estudo.

PP	---							
ABS	-0,30	---						
PS <sub>sl</sub>	-0,40	1,33	---					
SAN	-0,60	2,00	1,50	---				
PA6	-1,30	4,33	3,25	2,17	---			
PS <sub>cl</sub>	-2,20	7,33	5,50	3,67	1,69	---		
POM	-3,90	13,00	9,75	6,50	3,00	1,77	---	
PVC	-4,30	14,33	10,75	7,17	3,31	1,95	1,10	---
	PP	ABS	PS <sub>sl</sub>	SAN	PA6	PS <sub>cl</sub>	POM	PVC

Como se pode observar pela análise da tabela supra, onde estão assinalados a verde todos os valores superiores (em módulo) a 2,50 e a amarelo os valores compreendidos entre 1,95-2,50, existem várias misturas de plásticos passíveis de fácil separação através de métodos de concentração gravítica. Esquematizando, poderão surgir complicações na separação por elutrição das misturas:

- PS<sub>cl</sub> + PVC, POM ou PA6;
- PS<sub>sl</sub> + ABS, SAN ou PP;
- ABS + PS<sub>sl</sub> ou PP;
- SAN + PS<sub>sl</sub> ou PP;
- PVC + PS<sub>cl</sub> ou POM;
- PP + PS<sub>sl</sub>, ABS, SAN ou PA6;
- POM + PS<sub>cl</sub> ou PVC;
- PA6 + PS<sub>cl</sub> ou PP.

O Critério de Concentração é apenas um indicador, podendo não se reproduzir os resultados tal qual.

### 2.4.1. Elutrição

A elutrição é um dos métodos mais simples e baratos de concentração gravítica.

A base teórica da elutrição é bastante simples. Numa coluna vertical repleta de um fluido, no caso, água, um fluxo ascendente de água (caudal hidráulico –  $Q_H$ ) arrasta as partículas que, consoante a sua densidade e forma, deslocam-se para o transbordo ou para o afundado, mediante o controlo adequado desse fluxo.

O equipamento utilizado denomina-se Elutriador (Figura 11).

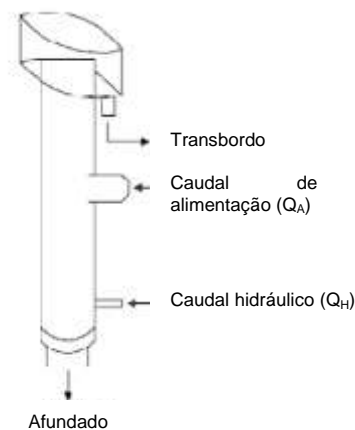


Figura 11 – Esquema do Elutriador (Adaptado de: CARVALHO et al, 2009)

Neste processo a separação dá-se como resposta à diferente velocidade terminal das partículas, variável principalmente determinada pela densidade das espécies, calibre e forma das partículas. A velocidade terminal de uma partícula pode ser calculada através da equação 2, adaptada de QUINTELA (2007).

$$v_t = \sqrt{\frac{2g(\rho_p - \rho)V}{A\rho_p C_D \rho}} \quad (2)$$

Onde:

- $v_t$  = velocidade terminal (m/s);
- $g$  = Aceleração da gravidade ( $m/s^2$ );
- $\rho_p$  = Densidade da partícula ( $kg/m^3$ );



- $\rho$  = Densidade do fluido ( $\text{kg/m}^3$ );
- $V$  = Volume da partícula ( $\text{m}^3$ );
- $A$  = Área projetada da partícula ( $\text{m}^2$ );
- $C_D$  = Coeficiente de arraste.

Note-se que, apesar da separação das partículas ser função da velocidade terminal, a mesma não pode ser calculada devido à falta de informação relativamente à forma das partículas.

#### 2.4.2. Separação em líquido denso

A separação com líquidos densos é comumente utilizada na indústria mineira como método laboratorial *standard* no isolamento de minerais de diferentes densidades. (CORTEZ, *et al*, 1982)

As análises com líquidos densos são também utilizadas para o estudo da viabilidade de utilização de processos de concentração gravítica (incluindo a concentração com meios densos) e como meio de controlo do funcionamento de uma instalação industrial de concentração gravítica. (CORTEZ, *et al*, 1982)

Os líquidos densos existentes na indústria mineira são de três categorias ou tipos:

- Hidrocarbonetos halogenados – densidades compreendidas entre 1,2 e 3,3.
- Soluções aquosas de sais densos muito solúveis em água – densidades compreendidas entre 1,0 e 4,3.
- Sais ou misturas de sais com baixos pontos de fusão – densidades até 4,7.

As separações em líquido denso são classificadas consoante o seu método de separação; em “estática” ou dinâmica. Na separação “estática” atuam apenas forças gravitacionais, na separação dinâmica são utilizados separadores que aplicam no sistema forças centrífugas.

No trabalho realizado apenas foi utilizada a separação “estática”, sendo esta que se passa a explicar.

A separação pode ocorrer para diferenças de densidade iguais ou inferiores a 0,1 e baseia-se na força gravitacional do meio, equação para o seu cálculo apresentada em baixo (CAMPOS, 2004).

$$F_g = M_p * g - M_f * g = (M_p - M_f) * g \quad (3)$$

Onde:

- $F_g$  = força gravitacional;
- $M_f$  = massa do fluído;
- $M_p$  = massa da partícula;
- $g$  = aceleração da gravidade.

A força gravitacional poderá ser:

- Positiva, quando o peso da partícula ( $M_p \cdot g$ ) for superior ao peso do fluido – ou força de impulsão – ( $M_f \cdot g$ ), a partícula afunda;
- Negativa, quando o peso da partícula for inferior ao peso do fluido, a partícula flutua.

Esquemáticamente, a separação com líquido denso encontra-se representada na Figura 12.

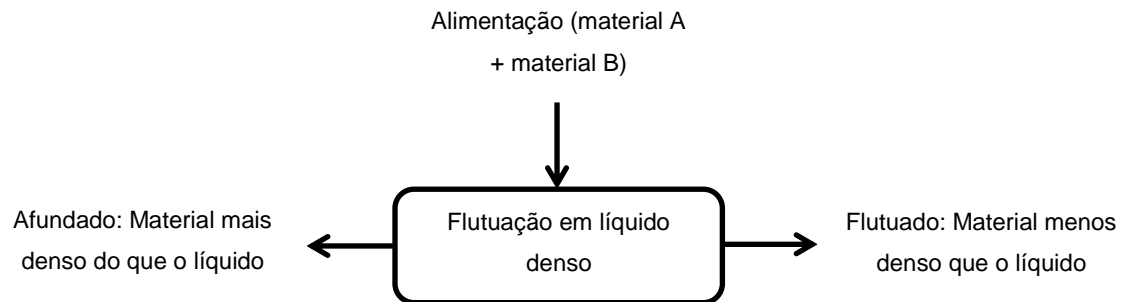


Figura 12 – Esquema teórico da separação por líquido denso.

Uma vez que em estudo estão plásticos e não minérios, materiais de densidade muito inferior, o líquido denso utilizado foi uma solução aquosa de hidróxido de sódio.

## 2.5. Flutuação por espumas

A flutuação é a técnica mais importante versátil no processamento de minério, originalmente patenteada em 1906, permitiu a exploração de material de baixo teor em minério que de outra forma seria rejeitado. É um processo de separação físico-químico que utiliza as propriedades superficiais dos materiais. (WILLS, 2006)

Contrariamente ao fundamento teórico do processo de elutriação, a flutuação é complexa; envolve três fases (sólidos, água e espuma) com variados subprocessos e interações, sendo uma técnica em constante estudo dada a não compreensão de alguns dos processos envolvidos na mesma. (WILLS, 2006)

Na Figura 13 são ilustrados os princípios da flutuação numa célula de flutuação.

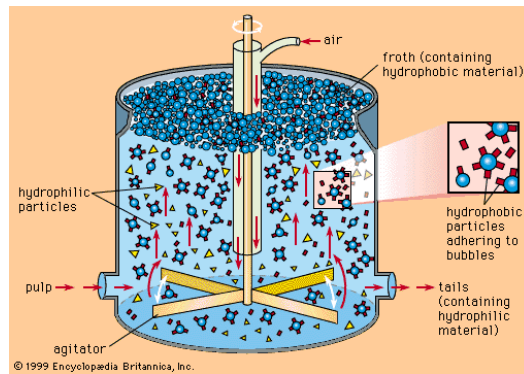


Figura 13 – Esquema representativo da flutuação por espumas. (Fonte: www.zzywzg.com)

O material a separar, em forma de partículas de baixo calibre, é colocado num tanque com água (o conjunto partículas-água denomina-se polpa), a polpa é agitada e atravessada por um fluxo de bolhas de ar. O agitador fornece turbulência à polpa, de forma a promover a colisão das partículas e das bolhas de ar, resultando na agregação das partículas hidrofóbicas, transportando-as para a espuma onde são recuperadas. As partículas hidrofílicas permanecem na fase líquida, constituindo o produto afundado. As condições de flutuabilidade: agregação das partículas às bolhas de ar e estabilidade das bolhas, são garantidas pela adição de reagentes químicos.

A flutuação de plásticos e de minério seguem uma base teórica idêntica mas diferem em vários aspetos, estando estas diferenças relacionadas com as propriedades dos plásticos, tais como a baixa densidade (quando comparada com a densidade dos minérios), as cargas superficiais – baixas e de constituição orgânica –, o carácter hidrófobo dos plásticos, entre outras. Uma das consequências mais notórias, das diferenças referidas, é o tamanho das partículas utilizadas na flutuação dos plásticos, da ordem de alguns centímetros. A hidrofobia dos plásticos resulta, predominantemente da presença de segmentos de hidrocarboneto, podendo ser atenuada pela existência de grupos polares (-OH, =C=O, entre outras). (FRAUNHOLCZ,1997)

A separação por flutuação requer uma diferença na molhabilidade das superfícies dos plásticos; dado que a maioria dos plásticos é naturalmente hidrofóbica, é imperativo que se proceda ao aumento da molhabilidade de um ou mais componentes (molhabilidade seletiva).

A flutuação de plásticos pode ser dividida em 4 métodos (SHENT, 1999):

- Flutuação num meio líquido, aquoso ou não aquoso, com valor de tensão superficial conhecido – flutuação *gamma*;
- Depressão seletiva dos plásticos por adsorção de reagentes químicos;
- Depressão seletiva dos plásticos por condicionamento físico;
- Modificação seletiva da hidrofobicidade da superfície dos plásticos, por condicionamento químico.

A flutuação *gamma* permite a separação de sólidos com significativa diferença de tensão superficial crítica ( $\gamma_c$ ), isto é, se a tensão superficial crítica de dois plásticos for suficientemente diferente, a molhabilidade seletiva pode ser conseguida pela redução da tensão superficial do líquido ( $\gamma_{L/G}$ ), dado que, valores apropriados de  $\gamma_{L/G}$  promovem a aderência das bolhas de ar às partículas com menor valor de  $\gamma_c$  e a saturação, à superfície, das partículas com maior valor de  $\gamma_c$ , promovendo a flutuação das primeiras e a depressão das segundas. (FRAUNHOLCZ,1997)

Dada a baixa carga superficial dos plásticos, a flutuação *gamma* é facilitada, no entanto, sendo necessário assegurar a molhabilidade de dois ou mais tipos de plásticos, o método descrito proporciona seletividade insuficiente uma vez o decréscimo da tensão superficial do líquido causa a molhabilidade de todos os componentes da mistura, o que devido à pequena diferença entre as energias superficiais dos diferentes tipos de plástico poderia significar a molhabilidade de todos os plásticos da mistura. (FRAUNHOLCZ,1997)

A molhabilidade seletiva por adsorção química deve-se à modificação seletiva da hidrofobicidade superficial dos plásticos por adsorção de reagentes nas superfícies dos mesmos, levando ao decréscimo da hidrofobicidade na interface sólido-líquido. Os mecanismos de adsorção dos reagentes ainda não são totalmente conhecidos, diferentes autores sugerem mecanismos diferentes ou mesmo incompatíveis, por exemplo, no mesmo ano (1997) Stucknad et al sugeriram que as pontes de hidrogénio seriam uma das forças de interação plástico-depressor, enquanto que, Fraunholcz garantiu que as pontes de hidrogénio não são envolvidas no processo. (SHENT, 1999)

A molhabilidade seletiva por condicionamento físico é o processo no qual a funcionabilidade hidrofílica é imbutida nas cadeias poliméricas à superfície, este condicionamento pode ser conseguido, por exemplo, por meio de tratamento por plasma, descargas corona, reações químicas oxidativas, entre outros. (SHENT, 1999)

A modificação seletiva da hidrofobicidade da superfície dos plásticos por condicionamento químico é um processo no qual o agente de condicionamento é seletivamente adsorvido nos plásticos sendo capaz de penetrar nas superfícies. Este processo produz plásticos relativamente hidrofóbicos, capaz de flutuar num meio aquoso em presença de ar. Os plásticos não afetados pelo reagente são recuperados no afundado. (SHENT, 1999)

Nesta dissertação é utilizado o método de adsorção de reagentes químicos, de forma a transformar seletivamente a superfície dos plásticos em hidrófila, através da utilização de depressores.

Na flutuação de plásticos podem-se contabilizar 3 tipos de reagentes:

- Depressores – adsorvidos na superfície da partícula de plástico transformam-no em hidrofílico (ou aerofóbico);
- Espumantes – auxiliam na manutenção da estabilidade da espuma, permitem a formação de bolhas de menor calibre e reduzem a velocidade ascensional das bolhas de ar;
- Reguladores/Modificadores de pH – modificam a concentração em iões hidrogénio da polpa.

Existem vários tipos de depressores e a sua ação é complexa e variável, na grande maioria dos casos não bem compreendida ainda. Os depressores macromoleculares, são comumente utilizados na depressão de minerais naturalmente hidrofóbicos, tais como o carvão ou o enxofre; dada a analogia com os plásticos têm sido realizados diversos estudos com a utilização dos mesmos na flutuação dos plásticos. Para a realização do trabalho experimental descrito nesta dissertação foi utilizado o depressor macromolecular orgânico Lignosulfonato de Cálcio (CaLS). (FRAUNHOLCZ,1997)

Devido ao caráter empírico do trabalho de investigação no desenvolvimento de novos depressores e interpretações ambíguas do processo de adsorção, ainda se conhece pouco sobre a adsorção dos depressores nas superfícies dos plásticos. (FRAUNHOLCZ,1997) Sendo, no entanto, reconhecida a importância do tempo de condicionamento dos depressores: pouco tempo não permite o condicionamento da superfície de todas as partículas devidas, tempo excedentário pode levar ao condicionamento de todas as partículas da mistura.

Os espumantes são reagentes adicionados à polpa e têm como função:

- Reduzir a tensão superficial na interfase ar-água, aumentando o tempo de vida das bolhas de ar pelo aumento da elasticidade da parede das mesmas;
- Possibilitar a formação de bolhas de menor calibre, melhorando a dispersão do ar na célula de flutuação;
- Estabilizar a espuma à superfície da polpa, contrariando a coalescência das bolhas;
- Reduzir a velocidade ascensional das bolhas de ar, aumentando o tempo de residência das partículas na célula de flutuação. (DURÃO, 2002)

Estes são, geralmente, reagentes orgânicos heteropolares constituídas por um grupo polar, hidrofílico e solubilizante e um grupo não polar (radical hidrocarbonatado). (DURÃO, 2002)

Os espumantes mais eficazes possuem na composição um grupo polar com um dos radicais seguintes (DURÃO, 2002):

- Hidroxilo (-OH);
- Carboxilo (-COOH);
- Carbonilo (>C=O);
- Amina (-NH<sub>2</sub>).

Os espumantes devem ser solúveis em água, não possuir propriedades coletoras, ou seja, não possuir a capacidade de promover a recuperação de alguma das espécies no flutuado, e são tanto mais potentes quanto maior for a sua cadeia de hidrocarboneto (no mínimo seis átomos de carbono). (DURÃO, 2002)

Os álcoois são dos espumantes mais solúveis em água, sendo preferidos também por não possuírem, praticamente, propriedades coletoras. A partir destes foram desenvolvidos espumantes sintéticos,

trazendo vantagens tais como a estabilidade da sua composição, sendo mais fácil controlar o processo de flutuação, melhorando a performance. (WILLS, 2006)

O espumante utilizado no trabalho experimental descrito nesta dissertação é um espumante sintético de uso frequente, metil isobutil carbinol (MIBC).

A seletividade da separação é dependente do balanço entre as concentrações dos reagentes e o pH do meio. (WILLS, 2006)

A adsorção dos reagentes é fortemente afetada pelo pH do meio, uma vez que os íões  $H^+$  e  $OH^-$  resultantes da dissociação da água também podem ser adsorvidos na superfície dos materiais e/ou na decomposição dos próprios reagentes. (DURÃO, 2002)

No controlo do pH utilizam-se ácidos comuns, ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) ou ácido clorídrico (HCL), e bases inorgânicas, cal (CaO) ou hidróxido de sódio (NaOH), sendo que na escolha deve ter-se em atenção a possível influencia dos mesmos no processo de flutuação, isto é, não usar reguladores que possam interferir negativamente com a flutuação. (DURÃO, 2002)

Em todo o caso deve-se, sempre que possível, optar pela utilização de um meio neutro ou alcalino, uma vez que um meio ácido obriga à utilização de equipamento com revestimento resistente ao ácido.

Tal como já referido, a técnica de flutuação por espumas não é controlado apenas pelas concentrações e/ou tipo de reagentes, toda a física presente no conjunto sólido, meio líquido e ar é determinante para o sucesso da separação. Na física referida destacam-se os agregados sólido-gás e as condições hidrodinâmicas na célula.

O agregado partícula-bolha chegará ao flutuado se a massa específica combinada for inferior à densidade do líquido. Os fatores que determinam a densidade do agregado são; o tamanho e distribuição das bolhas agregadas, a fração da superfície da partícula coberta por bolhas e densidade, tamanho e área específica da partícula. Uma forma de cálculo da densidade (teórica) do agregado partícula-bolha encontra-se na equação 4: (FRAUNHOLCZ,1997)

$$\rho_{bp} = \frac{\rho_p * V_p}{V_p + nV_b} \quad (4)$$

Onde:

- $\rho_{bp}$  = densidade do agregado partícula-bolha;
- $\rho_p$  = densidade da partícula;
- $V_p$  = Volume da partícula;
- $V_b$  = Volume de uma bolha de ar;
- $n$  = número de bolhas agregadas à partícula  $= \frac{\pi}{4} * \frac{A_p}{A_b}$ ;
- $A_p$  = Área da partícula ( $A_p = \pi * d_p^2$ ,  $d_p$  = diâmetro da partícula);

- $A_b = \text{Área da bolha de ar } (A_b = 1,26 * \pi/4 * d_b^2, d_b = \text{diâmetro da bolha}).$

O tamanho máximo das partículas capazes de flutuar é maior no caso dos plásticos, em relação ao minério, devido a menores energias superficiais e peso específico dos plásticos. Como referido anteriormente, o tamanho médio do granulado do resíduo plástico obtido pela indústria recicladora é de 3,6 mm e a densidade raramente excede os 1400kg/m<sup>3</sup> (1,40 g/cm<sup>3</sup>). Logo, a não ser que se assegure a molhabilidade do plástico, a massa específica do agregado é menor do que a densidade da água. (FRAUNHOLCZ,1997; SHENT, 1999)

A seleção do tamanho das partículas a utilizar requer algum cuidado dado que; partículas demasiado grandes diminuem a taxa de flutuabilidade, uma vez que aumentam a densidade do agregado, e partículas demasiado pequenas diminuem a seletividade da flutuação, tornando-se pronunciado para partículas de cerca de 1 mm. (FRAUNHOLCZ,1997)

Nos agregados partícula-bolha, durante a flutuação, atuam várias forças em simultâneo, umas estabilizam os contatos sólido-bolha, outros tendem a dissociar o agregado. No caso de partículas hidrofóbicas as forças que controlam a estabilidade favorecendo a flutuabilidade dessas partículas, enquanto que, forças externas podem contrariar a força de adesão dos agregados. O comportamento da partícula em contato com os reagentes de flutuação depende das forças que atuam nas superfícies do líquido, do sólido e do ar (Figura 14). (FRAUNHOLCZ,1997; WILLS, 2006)

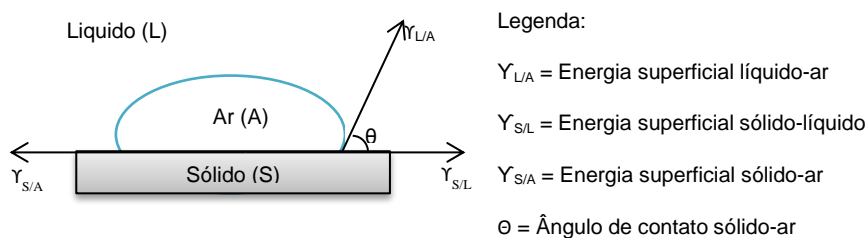


Figura 14 – Representação do ângulo de contato e das forças de tensão entre um sólido e uma bolha de ar num meio líquido.

A força requerida para quebrar a força de adesão dos agregados pode ser expressa pela equação de Dupré ou equação do trabalho de adesão. (WILLS, 2006)

$$W_{S/A} = \gamma_{L/A} + \gamma_{S/L} - \gamma_{S/A} = \gamma_{L/A} * (1 - \cos \theta) \quad (5)$$

De notar que quanto maior o ângulo de contato, maior o trabalho de adesão entre o sólido e a bolha de ar e o sistema é mais resistente a forças contrárias à adesão. Os plásticos possuem um ângulo de contato grande com a água, sendo denominados de hidrofóbicos ou aerofílicos. Na Tabela 5 estão descritos os ângulos de contato com a água de alguns dos tipos de plásticos em estudo e as energias

superficiais respectivas. Note-se que os valores apresentados são meramente indicativos, uma vez que não foi possível proceder à medição dos mesmos, estes foram retirados da bibliografia consultada (SHENT, 1999) podendo não corresponder aos valores reais.

Tabela 5 – Energias superficiais e ângulos de contato com a água de alguns dos tipos de plásticos em estudo. (SHENT, 1999)

	$\gamma_{S/A}$ (nN/m)	Ângulo de contato (°)
<b>PS</b>	43	86,3
<b>ABS</b>	42,7	83,7
<b>PVC</b>	42,2	84,6
<b>PP</b>	32,7	96,3
<b>POM</b>	44,9	71,2
<b>PA6</b>	43,8	61,4

As bolhas de ar não são móveis na superfície dos plásticos, desta forma, os agregados partícula-bolha necessitam de ser expostos a variações de força e pressão sob condições de turbulência. (FRAUNHOLCZ,1997)

A turbulência na célula de flutuação, apesar de necessária, não deve exceder os limites de resistência das ligações dos agregados, ou seja, demasiada turbulência quebra as ligações entre as bolhas de ar e as partículas de plástico fazendo com que se desagreguem, este efeito torna-se mais visível para partículas de maiores dimensões. Turbulência baixa é o recomendado para a flutuação dos plásticos. (FRAUNHOLCZ,1997)

A turbulência introduzida deve-se, em primeira instância, às rotações por minuto impostas pelo rotor mas também pelo caudal de ar introduzido no sistema.

A influência relativa das forças externas aumenta com o aumento do tamanho da bolha de ar, deste modo, pode-se afirmar que bolhas mais pequenas sofrem menos forças externas durante a flutuação. (FRAUNHOLCZ,1997; SHENT, 1999)

Como se pode verificar pela análise da Tabela 6, tem sido uma das técnicas mais estudadas ao longo dos anos.



Tabela 6 – Tabela resumo de alguns trabalhos experimentais realizados, ao longo dos anos, no estudo da separabilidade dos plásticos pelo método de flutuação.

<b>Autor, Ano</b>	<b>Técnica</b>	<b>Condições experimentais</b>	<b>Resultados</b>
<b>Yarar, 1982</b>	Flutuação <i>gamma</i>	190 ppm MIBC; pH 11; meio flutuação 20% CH <sub>3</sub> OH + 80% H <sub>2</sub> O; $\gamma_{L/G}=40,8$ dynes/cm; PET+PVC	Recuperação PVC = 92%; Recuperação PET = 0%
<b>Izumi, 1975</b>	Flutuação por espumas (adsorção reagentes químicos)	Utilização de um sal de ácido lignosulfônico ou um metal alcalino; PVC+PS; PVC+PP; PVC+PE; PVC+PA	Separação do PVC em todos os casos
<b>Jordan, et al., 1992</b>	Flutuação por espumas	Coluna de flutuação; 45 g/t de gelatina; PET+PVC	Recuperação PET = 75%, Teor PET = 99,8%
<b>Biddulph, et al., 1995</b>	Flutuação por espumas	Bolhas de ar pequenas (0,5-0,8 mm); baixo impacto (5-8 cm/s); ácido tânico (depressor); $\alpha$ -terpineol (espumante); Nylon 6,6+PET+PVC+PU+PS	Ordem de depressão Nylon 6,6 – PET – PVC+PU – PS – PVC+PS
<b>Shibata et al, 1996</b>	Flutuação por espumas	Vários depressores, variação do pH, PC+PVC+POM+PPE	Classificou o Lignosulfonato um bom depressor do PVC; demonstrou a não influência, na flutuação, da variação do pH entre pH 5 e pH 12.
<b>Kobler, 1995</b>	Flutuação por espumas	Plastificante (Diisodecilmalato – DIDP); PVC+PET; sem adição de espumante ou densificadores do meio aquoso	PET não é afetado pelo DIDP; Recuperação PVC = 98%
<b>Takoungsakdakun, et al., 2007</b>	Flutuação por espumas	500 mg/l CaLS; pH 7; $Q_{ar} = 220$ ml/min	Separação total do POM (produto afundado) da mistura PVC/PET (produto flutuado)
		500 mg/l CaLS; 0,01 (w/v)	Recuperação de 0,7%

<b>Autor, Ano</b>	<b>Técnica</b>	<b>Condições experimentais</b>	<b>Resultados</b>
		Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; pH 5,8; Q <sub>ar</sub> = 180 ml/min	PET e 99,2% do PVC no produto flutuado
<b>Pongstabodee, et al., 2008</b>	Flutuação por espumas	200 mg/l CaLS; 0,1 mg/l CaCl <sub>2</sub> ; 0,01 ppm MIBC, pH 7	Recuperação flutuado < 10% ABS; Recuperação flutuado > 95% PS
<b>Carvalho, et al., 2012</b>	Flutuação por espumas	Tratamento alcalino com NaOH; 10 mg/l de Hostaphat; ~17 mg MIBC; Q <sub>ar</sub> = 40 l/h; 650 rpm; pH ~7	Produto afundado: 98,9% PET + 6,5% PVC + 0,14% PS (% em peso)

## 2.6. Conclusão do Capítulo 2

Da pesquisa bibliográfica conclui-se que se tem verificado um aumento do consumo de materiais plásticos, atingindo os 47 milhões de toneladas no ano de 2011 na Europa, dos quais cerca de 21 milhões de toneladas foram parar ao sistema de resíduos.

A produção de equipamento elétrico e eletrónico (EEE), também em crescimento, é uma das fontes de consumo de plásticos uma vez que cerca de 32% dos EEEs são constituídos por este material. Em 2011, foi consumida 5,4% (cerca de 2,5 milhões de toneladas) da produção europeia de plásticos para a produção de EEE.

De acordo com as regulações impostas pelo Decreto-Lei nº 288/2004, na gestão dos resíduos de equipamento elétrico e eletrónico (REEE), é necessária a separação da fração plástica, bem como dos contaminantes (metais, cerâmica, borrachas, etc.)

Tanto do ponto de vista ambiental como económico e energético, a reciclagem do plástico é imperativa, mas para que a mesma se faça de forma segura e economicamente rentável o plástico tem de ser separado por tipo de polímero constituinte, uma vez que os diferentes polímeros possuem características físico-químicas, que impossibilitam a sua reciclagem conjunta.

A separação dos plásticos representa, ainda hoje, um desafio tecnológico. A própria constituição dos plásticos representa uma dificuldade acrescida, uma vez que estes não são polímeros puros, contém impurezas (relacionadas com o próprio processo de polimerização) e vários aditivos, dependentes da tipologia do produto final. Outras dificuldades prendem-se com a proximidade de algumas propriedades físicas, tal como a densidade e a possibilidade de várias colorações para o mesmo tipo de plástico.

### **3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E ANÁLISE DOS PRODUTOS**

Este capítulo encontra-se dividido em dois subcapítulos. O primeiro subcapítulo descreve o processo de recolha e processamento das amostras em estudo e o segundo trata da análise dos produtos obtidos, parâmetros e critérios.

### 3.1. Descrição e preparação das amostras

O trabalho experimental foi iniciado com a colheita das amostras na empresa Recielectric, empresa do grupo Ambigroup, SGPS S.A. que atua na área do tratamento e valorização dos REEE.

As amostras foram recolhidas do fluxo dos pequenos equipamentos, após o desmantelamento manual dos equipamentos e antes da fragmentação da fração plástica, minimizando a contaminação da amostra. O material para estudo foi, portanto, recolhido em peças inteiras identificadas por tipo de polímero constituinte (identificação realizada pelos técnicos da Recielectric). As amostras (Anexo I) foram selecionadas tendo-se em conta a proveniência e a cor, cada polímero em estudo adveio de apenas uma fonte e diferentes cores possibilitam a análise visual dos resultados. A Tabela 7 lista os polímeros utilizados no trabalho experimental, especificando as respetivas proveniências e cores.

Tabela 7 – Proveniência e cor de cada amostra utilizada no trabalho experimental.

Polímero	Proveniência	Cor
PS <sub>c/</sub>	Partes frontais colunas	Cinzeno metalizado
PS <sub>s/</sub>	Impressoras	Cinzeno
ABS	Aspiradores	Laranja
SAN	Copos liquidificadores	Lilás/transparente
PVC	Frisos frigoríficos	Branco
PP	Copos máquina de café	Amarelo
POM	Rodas dentadas	Branco
PA6	Pés de impressoras	Cinzeno-escuro

O processamento das amostras foi realizado no laboratório do CERENA, no Instituto Superior Técnico. Iniciou-se o processamento com a fragmentação manual objetivando a diminuição do tamanho das peças para a alimentação do moinho de lâminas *Retsch SM 2000* (Figura 15), equipado com crivo de 10 mm.



Figura 15- Moinho de lâminas (*Retsch SM 2000*) utilizado no trabalho experimental.

O produto obtido na fragmentação seguiu para crivagem a seco, em agitador vibratório utilizando crivos normalizados (Figura 16). A crivagem foi realizada com amplitude de vibração 6, durante 15 minutos.



Figura 16 – Agitador vibratório (*Fritsch Analysette*) utilizado no trabalho experimental; demonstração da montagem dos crivos.

As frações granulométricas obtidas foram as seguintes:

- <2 mm;
- 2-4 mm;
- 4-5,6 mm;
- 5,6-8 mm;
- >8 mm.

Dado a amostra ser fragmentada no CERENA, e não no equipamento industrial da empresa recicladora, a análise granulométrica não se mostrou interessante.

Uma vez que, de acordo com o relatório final da DEFRA (2007), o tamanho médio do granulado de plástico de REEE proveniente de fragmentadores industriais é 3,6 mm, variando entre 2,2 e 5,9 mm, todos os ensaios laboratoriais foram realizados com a fração granulométrica 2-4 mm.

A fração granulométrica a utilizar nos ensaios foi homogeneizada com auxílio de um divisor Jones.

Foram extraídas amostras representativas de cada plástico para análise no Pólo de Inovação em Engenharia dos Polímeros (PIEP), de forma a confirmar as identificações efetuadas *a priori*, e para determinação das densidades já apresentadas (Tabela 3).

### 3.2. Análise dos Produtos

Os resultados obtidos foram, em primeira instância, possibilitado pelas cores diferentes dos polímeros, analisados visualmente. Numa segunda fase, os produtos resultantes dos ensaios que visualmente foram considerados mais satisfatórios, foram enviados para o PIEP, de forma a serem analisados. Com os resultados recebidos procedeu-se aos cálculos do teor e recuperação de cada tipo de plástico em ambos os produtos obtidos: transbordo e afundado.

Note-se que dos 390 ensaios realizados, devido a constrangimentos económicos e temporais, apenas alguns foram enviados para o PIEP, sendo os restantes analisados por escolha manual. Sendo os resultados obtidos pesados para o cálculo do teor e recuperação.

O teor de um material,  $t_{k,i}$ , representa a quantidade, geralmente expressa em percentagem, desse material num dado produto (equação 6).

$$t_{k,i}(\%) = \frac{m_{k,i}}{m_i} * 100 \quad (6)$$

Onde:

- $t_{k,i}$  = teor da espécie k no produto i;
- $m_{k,i}$  = massa da espécie k no produto i;
- $m_i$  = massa do produto i.

A recuperação de um material,  $\eta_{k,i}$ , representa a quantidade, geralmente expressa em percentagem, desse material num dado produto, em relação à quantidade inicial do mesmo na alimentação (equação 7).

$$\eta_{k,i} (\%) = \frac{m_{k,i}}{m_k} * 100 \quad (7)$$

Onde:

- $\eta_{k,i}$  = recuperação da espécie k no produto i;
- $m_{k,i}$  = massa da espécie k no produto i;
- $m_i$  = massa da espécie k na alimentação.

**4. SEPARAÇÃO DA MISTURA DE  
PLÁSTICOS PROVENIENTE DE REEE  
– PS<sub>C/</sub>, PS<sub>S/</sub>, ABS, SAN, PVC, PP,  
POM, PA6 – RECORRENDO À  
ELUTRIAÇÃO**



Este capítulo trata da separabilidade da mistura de 8 polímeros em estudo, pela técnica de elutriação. Como referido, a escolha desta técnica deve-se ao baixo custo económico e ambiental, já que não são utilizados reagentes e a água utilizada pode ser reutilizada. Desta forma, as amostras dos plásticos recebidos foram processadas, numa primeira instância, por elutriação com o objetivo de se separar os polímeros de densidade diferente.

O trabalho experimental foi dividido em 3 fases, tendo em conta a alimentação do elutriador:

- 1º. Alimentação binária: ensaios de elutriação com alimentação constituída por combinações binárias dos plásticos em estudo com vista a obtenção dos valores de caudal hidráulico para os quais a mistura é separada.
- 2º. Alimentação global (8 plásticos) de igual teor: ensaios realizados com o objetivo de verificar a adequação dos caudais hidráulicos apurados na primeira fase, numa alimentação composta pelos oito plásticos em proporções iguais. Produto afundado reprocessado sequencialmente, com aumento progressivo do caudal hidráulico.
- 3º. Alimentação global (8 plásticos) constituída com base no teor estimado de ocorrência de cada um dos polímeros: averiguação da reprodutividade dos resultados obtidos na segunda fase para a alimentação de composição calculada com base na percentagem de ocorrência dos polímeros, nos pequenos REEE, na empresa Recielectric.

No total foram realizados 140 ensaios de elutriação.

#### **4.1. Método experimental**

Na Figura 17 apresenta-se o equipamento utilizado na realização do trabalho experimental, elutriador fabricado especificamente para este estudo. O elutriador consiste numa coluna cilíndrica vertical de 80 cm de altura e 9 cm de diâmetro.

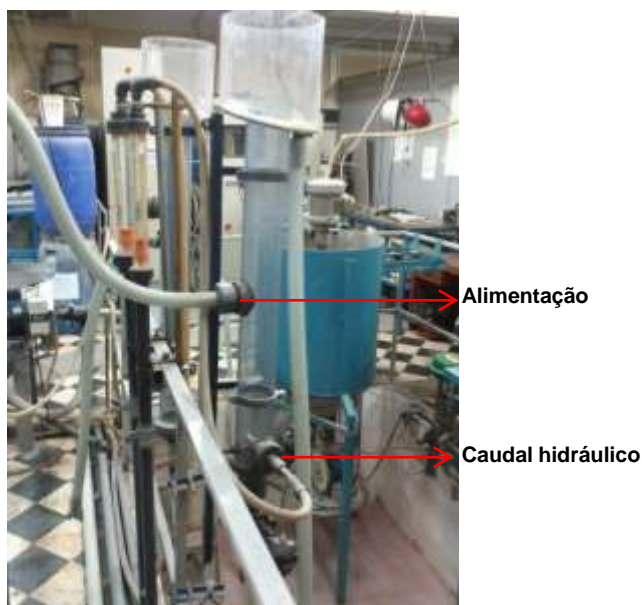


Figura 17 – Elutriador utilizado no trabalho experimental, indicação das zonas de alimentação e entrada do caudal hidráulico.

O elutriador é alimentado por uma suspensão de plásticos, colocados num tanque com volume de 10 litros de água, agitado mecanicamente, sendo essa alimentação introduzida na coluna vertical através de uma bomba peristáltica, com caudal fixo de 30 l/h (Figura 18). De forma a garantir pressão constante na alimentação do elutriador o tanque foi mantido com volume constante.



Figura 18 – Tanque de alimentação e bomba peristáltica do elutriador.

Além da alimentação, o elutriador possui uma outra entrada de água, localizada na base. O caudal de água introduzido é o denominado caudal hidráulico ( $Q_H$ ), controlado manualmente por leitura num rotâmetro. O caudal hidráulico é mantido constante durante a realização de cada ensaio, sendo variável de ensaio para ensaio. Os ensaios de elutriação apresentados foram efetuados com caudais hidráulicos entre 100 l/h e 2000 l/h, sendo estes os caudais mínimo e máximo, respetivamente,

admitidos pelo elutriador. Foram realizados ensaios com caudais até 2500 l/h, mas devido a problemas de transbordo excessivo com arrastamento das partículas, os resultados obtidos para caudais superiores foram abandonados.

O modo de funcionamento do elutriador é semi-descontínuo: produz um fluxo contínuo no transbordo mas o afundado é recolhido, apenas, no final do ensaio.

Apesar da variável de processo efetivamente alterada ter sido a velocidade ascensional do fluido no interior do elutriador, por facilidade, a variável operacional referida é o caudal hidráulico. A velocidade média do fluido é calculada pela razão entre o caudal (Q) e a área (A) do elutriador (8):

$$V_m = \frac{Q}{A} \quad (8)$$

No Anexo II encontra-se a tabela de conversão do caudal hidráulico em velocidade ascensional média do líquido.

A metodologia utilizada foi a seguinte:

1. Introdução da amostra no tanque de alimentação do elutriador durante 10 minutos de forma a garantir a molhagem dos plásticos. Dado o carácter hidrofóbico dos plásticos, este passo é fundamental, de forma a garantir que haja adesão a bolhas de ar que possam existir no elutriador.
2. Regulação do caudal hidráulico na coluna de elutriação.
3. Acionamento da bomba peristáltica, iniciando-se a alimentação na coluna de elutriação.
4. Processo de elutriação de duração variável, interrompido aquando da verificação da inexistência de partículas na coluna de elutriação.
5. Recolha dos produtos: transbordo e afundado.
6. Na segunda e terceira fases, o produto afundado recolhido é reprocessado, com um aumento de caudal. Os ensaios terminam quando não existir material a separar ou quando o caudal hidráulico máximo for atingido.

#### **4.1.1. 1ª Fase: Alimentação binária**

Nesta fase foram efetuados conjuntos de ensaios com misturas binárias dos vários polímeros. A alimentação de cada ensaio foi constituída por 10 g de cada polímero.

Os ensaios começavam com o caudal hidráulico mais baixo, sendo o mesmo aumentado progressivamente até à concentração de uma das espécies no transbordo. Note-se que cada ensaio foi realizado com caudal hidráulico constante.

#### **4.1.2. 2ª Fase: Alimentação global (8 plásticos) de igual teor**

Nos ensaios utilizando a mistura global como alimentação, objetivou-se a obtenção de diagramas teóricos de separação, para isso foram testadas séries de caudais hidráulicos no processo sequencial de elutriação. De acordo com os resultados obtidos na primeira fase, elaborou-se um plano experimental, de forma a sequenciar os ensaios de elutriação, com o aumento progressivo do caudal hidráulico.

Das séries experimentadas, foram selecionadas as duas com melhores resultados (produtos menos contaminados).

A alimentação foi composta com proporções iguais de cada polímero, totalizando um peso de 80 g; 10 g de cada polímero em estudo.

Na Figura 19 encontra-se o diagrama da separação efetuada para a primeira série de caudais hidráulicos, onde apenas se consideraram os produtos de transbordo e afundado mais significativos e uma vez que visualmente é possível a identificação entre o ABS e o SAN e o PS<sub>C/</sub> e PS<sub>S/</sub>, estes encontram-se diferenciados no diagrama.

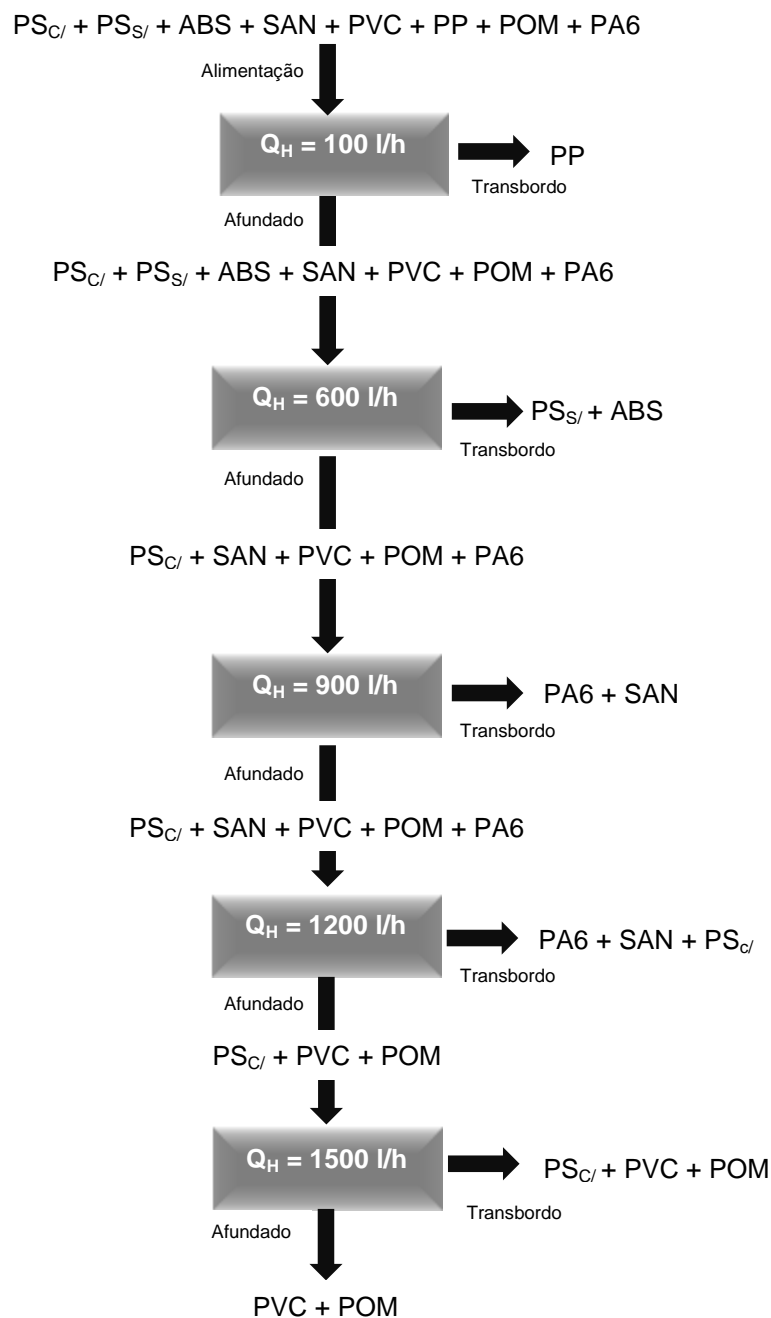


Figura 19 – Diagrama da separação por elutriação da mistura global (8 polímeros) para a primeira série de caudais hidráulicos (100, 600, 900, 1200, 1500 l/h).

A segunda série de caudais hidráulicos é mais curta em relação à série anterior o que resulta numa poupança económica significativa.

Tal como para a 1ª série, apresenta-se-se o diagrama da separação efetuada (Figura 20), onde apenas se consideraram os produtos de transbordo e afundado mais significativos.

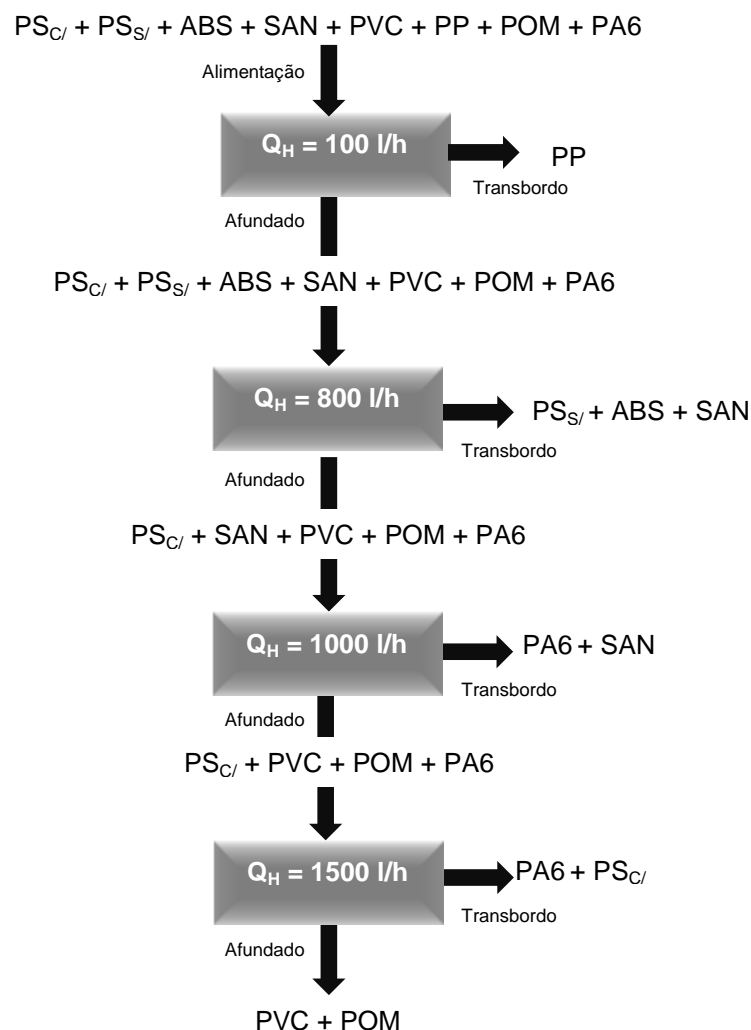


Figura 20 - Diagrama da separação por elutriação da mistura global (8 polímeros) para a segunda série de caudais hidráulicos (100, 800, 1000, 1500 l/h).

#### 4.1.3. 3ª Fase: Alimentação global (8 plásticos) constituída com base no teor estimado de ocorrência de cada um dos polímeros

A alimentação dos ensaios da terceira fase teve a composição calculada com base na percentagem teórica em que os polímeros ocorrem nos resíduos de pequenos eletrodomésticos Tabela 8.

Tabela 8 – Composição da alimentação dos ensaios de elutriação sequencial.

Polímero	PS <sub>C/</sub>	PS <sub>S/</sub>	ABS	SAN	PVC	PP	POM	PA6
% Peso	10	10	40	2	4	30	2	2

Há que ter em atenção que a composição apresentada na Tabela 8 é teórica, uma vez que a composição dos resíduos possui dependência espacial e temporal, a recolha de REEE depende da altura do ano e da zona de recolha.

A alimentação de equipamentos laboratoriais é reduzida, sendo que no caso dos polímeros com percentagem muito baixa na alimentação, a existência de ineficiência (seja do processo em si, seja pela má execução do ensaio) pode refletir-se em grandes desvios. Tendo uma alimentação de 80 g, as massas relativas a cada polímero encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Massa relativa à percentagem em peso de cada polímero a utilizar nos ensaios de elutriação sequencial.

<b>Polímero</b>	<b>% Peso</b>	<b>Massa (g)</b>
<b>PS<sub>C/</sub></b>	10	8
<b>PS<sub>S/</sub></b>	10	8
<b>ABS</b>	40	32
<b>SAN</b>	2	1,6
<b>PVC</b>	4	3,2
<b>PP</b>	30	24
<b>POM</b>	2	1,6
<b>PA6</b>	2	1,6

Como se pode verificar, os polímeros PVC, SAN, POM e PA6 estão presentes em quantidades muito baixas. Os casos que ofereceram dúvidas deveriam ter sido repetidos, contudo, a morosidade dos ensaios e da análise dos seus produtos não permitiu que os ensaios fossem repetidos em tempo útil.

Foram realizados vários ensaios variando a série de caudais estudados, tendo sido selecionados sete destes como amostrais dos resultados atingidos. Dada a morosidade dos ensaios e a capacidade de separação (praticamente) total do PP dos restantes polímeros a um caudal de 100 l/h optou-se pela omissão do PP para metade dos ensaios, podendo, desta forma, iniciar os ensaios com um caudal superior.

Um correto plano experimental exige a execução de pelo menos três ensaios realizados nas mesmas condições. Contudo, dada a morosidade dos ensaios, esta prática tornar-se-ia excessivamente dispendiosa em tempo e recursos. Desta forma, foram realizados alguns ensaios com condições operacionais idênticas podendo aferir-se a correta execução dos ensaios comparando resultados.

## 4.2. Resultados e discussão

Neste subcapítulo são apresentados os melhores resultados obtidos em cada uma das 3 fases do estudo, sendo destacadas as conclusões a que se chegou em cada uma das fases, justificando, desta forma, as opções tomadas na fase subsequente.

### 4.2.1. 1ª Fase: Alimentação binária

A análise dos resultados é, na sua maioria, qualitativa, sendo quantitativa apenas nos casos em que, não se obtendo separações perfeitas, se necessitou saber qual o caudal que conduzia aos melhores resultados. Os resultados encontram-se no Anexo III.

Na Tabela 10 estão compilados os caudais com os quais se obtiveram os melhores resultados, ou seja, os caudais com os quais se obtiveram produtos mais puros. Os caudais com os quais se obteve uma separação perfeita dos dois polímeros constituintes da mistura encontram-se a sombreado.

Tabela 10 – Compilação dos caudais hidráulicos ( $Q_H$ ) para os quais se obtiveram melhores resultados, obtidos nos ensaios de elutriação com alimentação binária.

<b>ABS</b>							
<b>PS<sub>sl</sub></b>		---					
<b>SAN</b>		700 l/h	700 l/h				
<b>PA6</b>	100 l/h			800 l/h			
<b>PS<sub>cl</sub></b>		700 l/h	700 l/h		1200 l/h		
<b>POM</b>				900 l/h	1200 l/h	1500 l/h	
<b>PVC</b>					1600 l/h		---
	<b>PP</b>	<b>ABS</b>	<b>PS<sub>sl</sub></b>	<b>SAN</b>	<b>PA6</b>	<b>PS<sub>cl</sub></b>	<b>POM</b>

Pela observação da Tabela 10 verifica-se que o PP é completamente separável de qualquer um dos restantes polímeros em estudo com o caudal hidráulico mínimo, 100 l/h. Verifica-se também que os polímeros ABS, SAN e PS<sub>sl</sub>, quando combinados em pares não produzem produtos puros; é verificada situação idêntica com os polímeros PA6, PVC e POM.

O ABS e o PS<sub>sl</sub> concentram-se, ambos, no produto do transbordo com caudal hidráulico de 700 l/h.

O POM e o PVC concentram-se, ambos, no produto afundado com caudal hidráulico de 1500 l/h.

O SAN começa a deslocar-se para o produto do transbordo com caudal hidráulico a partir de 700 l/h, sendo totalmente concentrado neste produto com caudal hidráulico de 900 l/h.



A PA6 segue para o transbordo quando se utiliza um caudal acima dos 900 l/h, sendo que se concentra completamente no mesmo com 1600 l/h.

O PS<sub>C/</sub> começa a deslocar-se para o transbordo com caudal hidráulico de 1000 l/h.

O POM e o PVC apenas se deslocam totalmente para o transbordo com caudal de 2500 l/h, sendo que para caudais hidráulicos acima de 2000 l/h começam, ambos, a seguir para o transbordo.

Com base nos resultados obtidos nesta fase seguiu-se para a fase 2.

#### 4.2.2. 2ª Fase: Alimentação global (8 plásticos) de igual teor

Os resultados e respetiva análise, de cada uma das séries de caudais hidráulicos seleccionadas e a comparação entre as duas são apresentados nesta secção.

Primeira série de caudais hidráulicos: 100, 600, 900, 1200 e 1500 l/h.

A Tabela 11 mostra as recuperações e teores no produto transbordo. As análises realizadas no PIEP não permitem a diferenciação entre PS<sub>C/</sub> e o PS<sub>S/</sub>, nem entre o ABS e o SAN, por isso, na tabela o polímero identificado como PS corresponde à soma do PS<sub>S/</sub> e PS<sub>C/</sub> e é apresentado o conjunto ABS/SAN que corresponde à soma do ABS e SAN. Apesar de ser possível a separação manual, dada a diferença de cor entre os polímeros, foi pedido que os resultados apresentados tivessem validação analítica, através das análises químicas efetuadas no PIEP.

Tabela 11 – Recuperações ( $\eta$ ) e teores ( $t$ ) no produto transbordo, em percentagem, dos diversos polímeros, do melhor ensaio de elutriação sequencial para a primeira série de caudais hidráulicos (100, 600, 900, 1200 e 1500 l/h).

Polímero	Caudal hidráulico (l/h)									
	100		600		900		1200		1500	
	$\eta$ (%)	$t$ (%)	$\eta$ (%)	$t$ (%)	$\eta$ (%)	$t$ (%)	$\eta$ (%)	$t$ (%)	$\eta$ (%)	$t$ (%)
PP	97,38	94,09	2,37	1,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ABS/SAN	0,96	1,85	47,93	57,78	36,67	48,15	1,53	6,48	1,75	3,61
PS	2,08	4,02	31,86	38,40	6,85	9,00	8,64	36,56	22,94	47,30
PA6	0,00	0,00	3,97	2,39	63,96	42,00	23,71	50,20	3,46	3,57
POM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,81	0,53	1,54	3,26	21,45	22,11
PVC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	0,33	1,70	3,60	22,70	23,40

O produto do transbordo, do primeiro ensaio, foi o PP, resultante de o caudal hidráulico de 100 l/h. Ao contrário do esperado não se obteve um produto puro em PP, provavelmente devido a condições não ideais de experimentação. A recuperação de outros polímeros mais densos que o PP no mesmo produto dever-se-á, provavelmente, à existência de bolhas de ar, formadas pela operação da bomba

peristáltica utilizada na alimentação do elutriador e que devido à hidrofobicidade natural dos polímeros conduziu à sua recuperação no transbordo por adesão às bolhas de ar.

Do caudal hidráulico de 600 l/h, foi obtido um produto transbordo constituído por ABS/SAN, PS e contaminação de PA6. Apesar de pelas análises realizadas no PIEP não se poder concluir qual o PS obtido no transbordo, a análise visual permitiu saber que era na sua totalidade PS<sub>s/</sub>; sendo por análise visual também que se observou que da mistura ABS/SAN, o ABS encontrava-se em franca maioria. Houve ligeira contaminação do produto transbordo pelo PP, devendo-se, provavelmente a uma limpeza deficiente da bomba peristáltica entre ensaios.

No afundado, seguindo para o terceiro ensaio, encontravam-se algumas partículas mais grosseiras de PS<sub>s/</sub> e ABS, a maioria do SAN e os restantes polímeros (PVC, POM, PS<sub>c/</sub> e PA6). A identificação de partículas mais grosseiras no produto afundado é natural, uma vez que, como já explicado, a elutriação dá-se como resposta à velocidade terminal das partículas (2) que depende diretamente da área específica e do volume da partícula.

O terceiro produto do transbordo, obtido com o caudal hidráulico de 900 l/h, era constituído essencialmente por SAN e PA6, sendo encontradas as partículas grosseiras de ABS e PS<sub>s/</sub> que ficaram retidas no afundado anterior. O afundado era constituído pelo restante PA6 e restantes polímeros: PVC, POM e PS<sub>c/</sub>.

Para o caudal hidráulico de 1200 l/h obteve-se pouco produto de transbordo, sendo composto por uma mistura de PS<sub>c/</sub> e PA6, com contaminação de SAN, POM e PVC. No produto afundado mantiveram-se a quase totalidade dos polímeros PVC e POM, e o restante PS<sub>c/</sub> e PA6.

O último caudal ensaiado (1500 l/h), originou no produto de transbordo essencialmente composto por PS<sub>c/</sub>, POM e PVC com contaminação do restante PA6. No afundado foi recuperado aproximadamente 75% do POM e do PVC da alimentação.

Segunda série de caudais hidráulicos: 100, 800, 1000 e 1500 l/h.

Novamente apresenta-se uma tabela de recuperações, em percentagem, dos vários polímeros utilizados com as mesmas particularidades da anterior.

Tabela 12 – Recuperações ( $\eta$ ) e teores ( $t$ ) no produto transbordo, em percentagem, dos diversos polímeros, do melhor ensaio de elutriação sequencial para a segunda série de caudais hidráulicos (100, 800, 1000 e 1500 l/h).

Polímero	Caudal hidráulico (l/h)							
	100		800		1000		1500	
	$\eta$ (%)	$t$ (%)	$\eta$ (%)	$t$ (%)	$\eta$ (%)	$t$ (%)	$\eta$ (%)	$t$ (%)
PP	99,13	97,28	1,38	0,44	0,00	0,00	0,00	0,00
ABS/SAN	0,25	0,49	88,85	56,83	9,68	27,46	1,42	2,39
PS	1,14	2,24	49,77	31,83	3,43	9,71	20,68	34,78
PA6	0,00	0,00	33,81	10,81	42,37	60,07	18,33	15,41
POM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,91	1,29	35,18	29,58
PVC	0,00	0,00	0,32	0,10	1,03	1,46	21,22	17,84

O primeiro ensaio, com caudal hidráulico de 100 l/h, teve como produto de transbordo a quase totalidade de PP e como produto afundado os restantes sete polímeros em estudo. As razões para a existência de outros polímeros além do PP no produto do transbordo e a existência de PP no produto afundado dever-se-á aos motivos apresentados na primeira série de caudais hidráulicos.

No segundo ensaio, com caudal hidráulico de 800 l/h, o produto de transbordo era constituído pela mistura da totalidade do PS<sub>S</sub> e do ABS, parte do SAN e uma menor quantidade de PA6 (cerca de 10%). No afundado foi recolhido o restante do SAN e do PA6 e totalidade do PVC, POM e PS<sub>C</sub>.

O terceiro produto de transbordo recolhido, para um caudal hidráulico de 1000 l/h, era constituído por SAN e quase a metade do PA6 da alimentação. O POM e o PVC apresentaram-se como contaminação deste produto. A alimentação do último ensaio desta série era composta pelos polímeros PVC, POM, PS<sub>C</sub> e restante SAN e PA6.

Finalmente, para o último caudal estudado (1500 l/h), obteve-se no transbordo o restante PA6 e o PS<sub>C</sub>, sendo ainda recuperado 35% do POM e 20 % do PVC.

#### 4.2.3. Fase 3 – Mistura Global de alimentação constituída com base no teor estimado de ocorrência de cada um dos polímeros

Os resultados, com base no teor e na recuperação, dos sete ensaios realizados com diferentes combinações de caudais encontram-se na Tabela 13.

Pela observação dos resultados apresentados verifica-se alguma flutuação dos mesmos para ensaios realizados nas mesmas condições, este fato pode ser explicado pela eficiência do processo e condições de execução do ensaio (boa execução, completa limpeza do equipamento entre ensaios e condições de operação do equipamento acessório como o misturador e a bomba de alimentação). No entanto, a generalidade das flutuações são em torno de um valor médio ou acompanham a tendência

do ensaio; quando isso não se verificou, os valores obtidos não foram tidos em conta, tendo sido repetido o ensaio.

Sumarizando, da análise da Tabela 13, conclui-se:

1. Obtenção de um produto de transbordo quase puro em PP (teor superior a 98%) para uma elutriação realizada com caudal hidráulico de 100 l/h. Nestas condições recuperam-se mais de 99% do PP existente na alimentação no produto de transbordo.
2. A maior parte da quantidade de ABS é recuperada no transbordo com caudal hidráulico de 500l/h, possuindo alguma contaminação, em especial o PS<sub>S</sub>. Nestas condições é obtido um produto ABS/SAN de teor superior a 95%, correspondendo a mais de 77% desses polímeros na alimentação.
3. Com a regulação de caudal a 600 l/h ou 700 l/h, a recuperação em ABS/SAN aumenta com o simultâneo aumento da recuperação de contaminantes (principalmente PS e PA6).
4. A realização de duas elutriações consecutivas com caudal hidráulico de 500 l/h e 600 l/h, permite a recuperação de cerca de 90% do ABS/SAN existentes na alimentação, obtendo-se produtos de transbordo com teores em ABS/SAN de 97% e 90%, respetivamente. No entanto, se a segunda elutriação for realizada com caudal hidráulico de 700 l/h, a recuperação de ABS/SAN aumenta para 93% comprometendo a seletividade.
5. Um produto misto de PS, PA6 e SAN é obtido para caudais hidráulicos de 900 ou 1000 l/h. No caso de caudais superiores o produto é constituído, maioritariamente, por PS<sub>C</sub>. A recuperação de PA6 aumenta com o aumento do caudal hidráulico, no entanto, o teor obtido para este polímero é sempre reduzido, dada a quantidade reduzida de PA6 na alimentação. Em qualquer dos casos, a contaminação por POM e PVC é apenas residual.
6. Para caudais hidráulicos superiores a 1500 l/h e, sobretudo, superiores a 1600 l/h há recuperação apreciável de POM e PVC no transbordo, no entanto, sem seletividade.
7. Em comparação com os resultados obtidos dos ensaios com alimentação composta por teores iguais dos vários polímeros, verifica-se que a composição da alimentação influencia os resultados.

Tabela 13 – Resultados, com base no teor e na recuperação, dos ensaios de elutriação sequencial com caudais crescentes. Composição da alimentação: 10% PS<sub>S</sub> + 10% PS<sub>C</sub> + 40% ABS + 2% SAN + 4% PVC + 30% PP + 2% POM + 2% PA6.

	Caudal (l/h)	100		500		600		660		700		900		1000		1100		1200		1500		1600		1700		
		Polímero	η (%)	t (%)	η (%)	t (%)	η (%)	t (%)	η (%)	t (%)	η (%)	t (%)	η (%)	t (%)	η (%)	t (%)	η (%)	t (%)	η (%)	t (%)	η (%)	t (%)	η (%)	t (%)	η (%)	t (%)
Ensaio 1	PS_1	1.37	0.79			47.32	69.22			5.79	23.12			3.30	19.67	1.11	29.36	6.61	77.24	16.43	77.24			18.06	40.93	
	ABS/SAN_1	4.91	1.47			38.33	29.23			34.66	72.12			15.63	48.52	1.70	23.44	1.26	3.10	1.26	3.10			2.25	2.66	
	PVC_1	0.50	0.05			1.96	0.55			0.00	0.00			0.34	0.39	1.43	7.28	1.25	12.13	13.38	12.13			81.15	35.47	
	PP_1	99.6	97.64			0.25	0.63			0.15	1.00			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			0.00	0.00
	POM_1	0.00	0.00			0.00	0.00			0.00	0.00			0.00	0.00	1.1	3.02	2.21	6.14	12.58	6.14			84.11	19.79	
	PA6_1	0.71	0.79			2.28	0.37			8.52	3.75			47.76	31.42	12.64	36.91	20.8	1.38	2.66	1.38			4.63	1.16	
Ensaio 2	PS_2	0.69	0.35			28.01	19.36			7.84	16.51							6.61	50.98	34.92	83.64			21.94	39.55	
	ABS/SAN_2	0.85	0.66			76.13	80.26			21.15	67.97							0.87	10.19	0.55	2.03			0.45	1.25	
	PVC_2	0.10	0.01			0.85	0.15			3.09	1.64							2.01	3.9	13.58	8.18			80.37	36.42	
	PP_2	99.83	98.96			0.05	0.07			0.10	0.41							0.02	0.28	0.00	0.00			0.00	0.00	
	POM_2	0.00	0.00			0.10	0.01			0.30	0.09							0.79	0.84	7.61	2.50			91.21	22.58	
	PA6_2	0.47	0.03			1.81	0.16			50.17	13.38							34.63	33.81	12.08	3.66			0.85	0.19	
Ensaio 3	PS_3	0.61	0.38					41.95	17.7			12.12	27.29			1.19	28.45			23.2	82.31			20.93	43.57	
	ABS/SAN_3	0.59	0.84					85.86	81.93			12.39	64.25			0.33	17.88			0.45	3.64			0.37	1.76	
	PVC_3	0.51	0.06					1.66	0.13			0.47	0.21			0.00	0.00			8.15	5.53			89.21	35.55	
	PP_3	99.94	98.69					0.06	0.04			0.00	0.00			0.00	0.00			0.00	0.00			0.00	0.00	
	POM_3	0.00	0.00					1.96	0.08			0.00	0.00			0.00	0.00			8.47	3.05			89.58	18.9	
	PA6_3	0.58	0.03					3.41	0.11			44.64	7.75			29.62	53.66			20.39	5.48			1.36	0.21	
Ensaio 4	PS_4			4.55	3.05	2.41	8.93							37.2	60.73			14.07	81.86	23.15	82.61			18.63	40.99	
	ABS/SAN_4			77.22	96.87	12.99	90.20							8.92	27.25			0.58	6.32	0.27	1.82			0.00	0.09	
	PVC_4			0.42	0.06	0.40	0.16							1.03	0.34			1.76	2.07	12.67	9.13			83.91	37.28	
	POM_4			0.00	0.00	0.00	0.00							0.00	0.00			0.71	0.45	8.36	3.22			90.93	21.63	
	PA6_4			0.33	0.02	1.93	0.71							72.46	11.68			16.18	9.30	9.11	3.21			0.00	0.00	
Ensaio 5	PS_5			7.10	4.02							22.84	25.98					20.24	69.98	16.57	83.03			33.25	54.56	
	ABS/SAN_5			72.06	95.98							26.08	69.85					1.84	14.98	0.02	0.20			0.00	0.00	
	PVC_5			0.00	0.00							0.00	0.00					3.00	2.69	8.24	10.7			88.76	37.76	
	POM_5			0.00	0.00							0.00	0.00					3.78	0.75	19.59	5.61			76.64	7.19	
	PA6_5			0.00	0.00							49.45	4.17					45.33	11.61	1.22	0.45			4.01	0.49	
Ensaio 6	PS_6			7.33	4.03					7.57	17.78			29.37	67.66			30.11	76.14			14.33	36.65	11.29	50.78	
	ABS/SAN_6			77.1	95.74					14.86	78.82			3.98	20.7			0.00	0.00			0.83	4.79	3.24	32.88	
	PVC_6			0.85	0.09					1.19	0.57			0.51	0.24			25.36	13.02			59.44	30.85	12.65	11.55	
	POM_6			0.00	0.00					0.00	0.00			0.58	0.16			4.99	1.53			86.98	26.93	7.44	4.06	
	PA6_6			2.23	0.13					11.52	2.83			46.59	11.24			35.18	9.32			2.94	0.79	1.55	0.73	
Ensaio 7	PS_7			7.38	3.98													56.9	50.28			26.18	74.86	9.54	32.32	
	ABS/SAN_7			78.67	95.97													20.44	40.92			0.77	5.01	0.12	0.90	
	PVC_7			0.54	0.05													3.59	0.57			23.88	12.25	71.99	43.75	
	POM_7			0.00	0.00													0.00	0.00			25.52	6.06	74.48	20.96	
	PA6_7			0.00	0.00													88.18	8.23			6.00	1.81	5.82	2.08	

A Figura 21 mostra um diagrama, e resultados espectáveis, para a obtenção dos produtos descritos em cima, combinando o primeiro produto de transbordo do Ensaio 3 com caudal hidráulico de 100 l/h, com dois produtos de transbordo do Ensaio 7, com caudais hidráulicos de 500 l/h e 1200 l/h. A não inclusão dos restantes produtos de transbordo do Ensaio 7 deve-se ao fato dos mesmos serem produtos mistos de PS com carga, POM e PVC. Os resultados são apresentados em velocidade média ascensional do líquido.

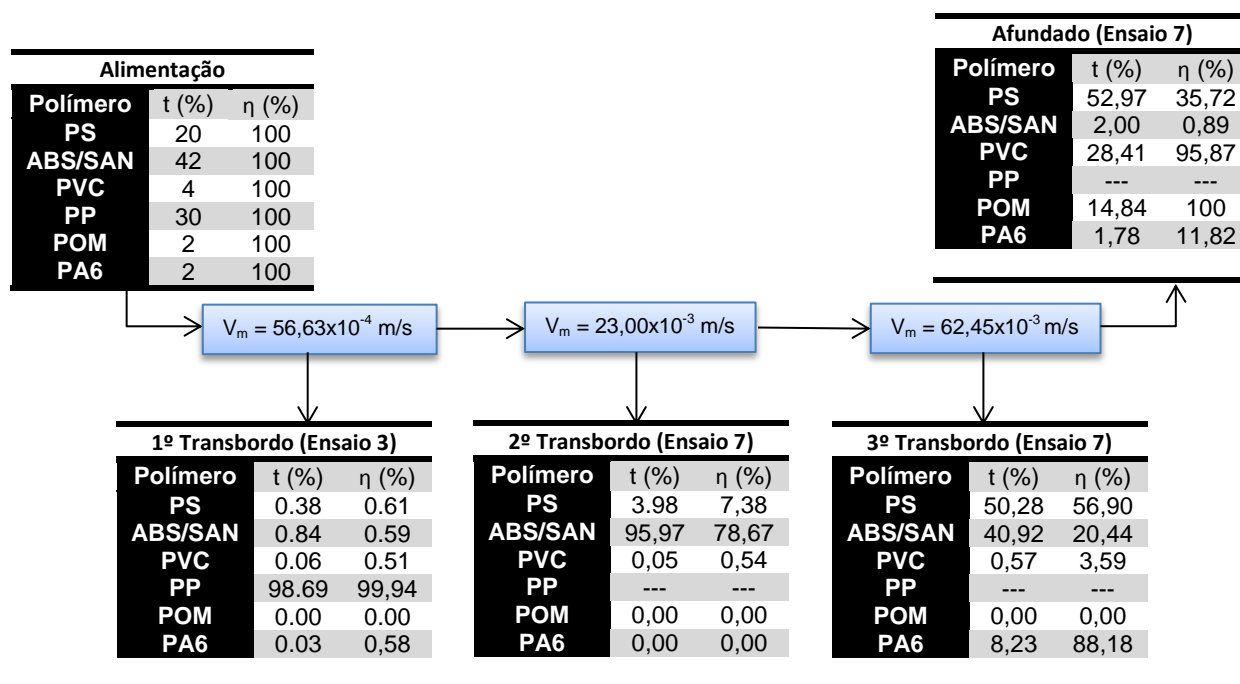


Figura 21 – Diagrama de tratamento por elutriação conducente à produção de 4 produtos, partindo de uma alimentação de teores variados.

### 4.3. Conclusão do Capítulo 4

O objetivo do presente capítulo foi determinar a possibilidade de utilização da técnica de elutriação na separação de uma mistura de plásticos provenientes de resíduos de equipamento elétrico e eletrónico.

O trabalho experimental efetuado permitiu concluir que é possível produzir um produto de PP, a partir de uma mistura complexa de polímeros, contendo PS com e sem cargas minerais, ABS, SAN, PVC, POM e PA6. A separação, dada a densidade do PP ser inferior a 1, pode ser feita por flutuação em água ou por elutriação, tendo este último vantagens ao nível da capacidade do processo. Em qualquer dos casos há que evitar a formação de bolhas de ar, uma vez que a elevada hidrofobia do material plástico favorece o aparecimento de partículas de espécies poliméricas mais densas no flutuado/transbordo.

Pela técnica de elutriação é possível produzir um produto de ABS/SAN, representando cerca de metade da quantidade de ABS existente na alimentação, com contaminação de PS sem cargas.

Não foi possível separar a PA6 dos restantes polímeros com um diagrama simples baseado na elutriação. A separação deste polímero exige o desenvolvimento de um diagrama complexo, com os consequentes custos ao nível de investimento e de operação.

Como resultado da elutriação, o PS com cargas é sempre acompanhado, em maior ou menor proporção, pelo POM e PVC, não tendo sido possível produzir um produto puro de PS com cargas.

A composição da alimentação influencia os resultados da elutriação, podendo esta conclusão ser comprovada por comparação dos resultados obtidos dos ensaios com alimentação composta por igual proporção de todos os polímeros, com os efetuados com a composição incluída na Tabela 8.

O diagrama baseado na elutriação com a composição da alimentação calculada com base na percentagem em que os polímeros ocorrem no REEE da empresa contactada, elaborado no âmbito desta dissertação resultou em três produtos principais:

- Produto de PP;
- Mistura ternária de ABS + SAN + PS<sub>S/</sub>;
- Mistura ternária de POM + PVC + PS<sub>C/</sub>.

**5. SEPARAÇÃO DE DUAS MISTURAS  
BINÁRIAS DE PLÁSTICOS  
PROVENIENTES DE REEE – PS<sub>S/</sub> +  
ABS E PVC + POM –  
RECORRENDO À FLUTUAÇÃO POR  
ESPUMAS**



Este capítulo trata o estudo da separabilidade de duas misturas binárias de plásticos, selecionados na Recielectric, proveniente de resíduos de equipamento elétrico e eletrônico, pela técnica de flutuação por espumas.

A flutuação é a mais importante e versátil técnica de processamento de minério e tem sido investigada, desde os anos 1970, a possibilidade de adequar a técnica para a separação de plásticos, existindo, até esta data, muito poucas aplicações industriais da mesma.

É neste contexto que se apresenta esta dissertação. Através da técnica de elutriação foi possível a obtenção de produtos mistos: ABS+SAN+PS sem cargas e POM+PVC+PS com cargas. Da primeira mistura ternária optou-se pela não inclusão do SAN nos trabalhos de flutuação devido a constrangimentos temporais e pela baixa predominância nos mesmos nos resíduos de plástico, de acordo com a bibliografia consultada a sua produção é inferior a 2% da produção de polímeros de estireno. Da segunda mistura não foi incluído o PS<sub>C/</sub> devido a constrangimentos temporais e falta de resultados satisfatórios na separação do POM do PVC.

O trabalho experimental de flutuação por espumas foi dividido em 2 partes:

- 1º. Estudo da separabilidade da mistura binária ABS+PS<sub>S/</sub>;
- 2º. Estudo da separabilidade da mistura binária POM+PVC.

A escolha dos reagentes utilizados (depressor e espumante) deveu-se à bibliografia consultada, especialmente a Pongstabodee (2008) no caso da mistura ABS e PS<sub>S/</sub> e Takoungsakdakun (2007) no caso da mistura POM e PVC.

Para cada mistura binária foi testado um conjunto de parâmetros:

- Concentração de depressor (CaLS);
- Pré-tratamento alcalino da amostra (Pré-lavagem em solução aquosa de NaOH);
- Concentração de espumantes (MIBC);
- Caudal de ar;
- pH do meio;
- Tempo de condicionamento do depressor;
- Tempo de flutuação.

## 5.1. Material

Na execução deste trabalho experimental foram utilizados os equipamentos descritos na Tabela 14, encontrando-se por ordem de utilização.

Tabela 14 – Equipamento utilizado nos ensaios de flutuação por espumas.

<b>Equipamento</b>	<b>Marca e Modelo</b>
<b>Agitador magnético</b>	<i>Agimatic – N P - selecta</i>
<b>Célula de flutuação</b>	<i>Leeds pH Hanna HI 991001</i>

A Tabela 15 sumariza todos os reagentes utilizados no trabalho experimental de flutuação por espumas, bem como as funções de cada um.

Tabela 15 – Reagentes e respectivas funções utilizados para os ensaios de flutuação por espumas.

<b>Reagentes</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Marca</b>	<b>Função</b>
<b>Hidróxido de Sódio 98/98 %</b>	NaOH	Acrilar	Regulador de pH, pré-lavagem das amostras
<b>Ácido Sulfúrico P.A. 25%</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Panreac	Regulador de pH
<b>Lignosulfonato de Cálcio</b>	CaLS		Depressor
<b>Cloreto de cálcio</b>	CaCl <sub>2</sub>		Modelador
<b>Metilisobutilcarbinol</b>	MIBC	Cedido pela Somincor	Espumante

Em cada ensaio foram utilizados 10 g de cada polímero.

A preparação das amostras foi efetuada antes do início do trabalho experimental e encontra-se descrita no Capítulo 3 (Página 41).

Passa-se a explicar o método experimental utilizado.

## 5.2. Método experimental

Para a realização do trabalho experimental foi utilizada uma célula de flutuação *Leeds* (Figura 22), constituída por uma caixa acrílica com 5 litros de capacidade, mecanicamente agitada através de um impulsor colocado na base da cuva.



Figura 22 – Equipamento de flutuação por espumas utilizado no trabalho experimental.

O equipamento apresenta ainda uma entrada de ar comprimido que permite a introdução de ar no sistema e a formação da camada de espumas na superfície.

A metodologia utilizada foi a seguinte:

1. Agitação da amostra durante 10 minutos em água à temperatura ambiente, em recipiente com agitador magnético, a fim de garantir a molhagem dos plásticos. Este passo é essencial devido ao carácter hidrofóbico dos plásticos;
2. Introdução da amostra na célula de flutuação;
3. Agitação mecânica do sistema água+amostra na célula por 2 minutos;
4. Adição do depressor – CaLS;
5. Condicionamento do reagente modelador;
6. Adição do espumante - MIBC.
7. Condicionamento do reagente espumante por 2 minutos.
8. Abertura do ar.
9. Início da flutuação.
10. Recolha dos produtos, flutuado e afundado.

Como forma de evitar contaminações, a variação de pH foi realizada em dias diferentes, ou seja, nos dias em que se estudava a influência do pH básico (pela adição de NaOH) não estudava a influência do pH ácido (pela adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Denote-se ainda que sempre que necessário, os ensaios com pH neutro precediam sempre os ensaios com pH básico ou pH ácido.

Apesar de ser uma variável importante, a variação da velocidade do impulsor (rotações por minuto – rpm) não foram estudadas, tendo sido mantidas entre as 560 e as 640 rpm.

Os ensaios de flutuação foram realizados com água proveniente da rede pública e a temperatura ambiente, para que o ambiente experimental assemelhasse, ao máximo, com a realidade industrial.

### **5.2.1. Fase 1 – Mistura binária ABS+PS<sub>S</sub>**

Foram realizados 2 ensaios com as condições apresentadas no artigo de Pongtabodee, et al. (2008), no total, para a mistura binária em causa foram realizados 172 ensaios.

Pongtabodee, et al. (2008) estudaram a influência de um tensoativo (CaLS), do tipo de espumante e respetivas concentrações, e o pH do meio na seletividade da separação de PS de ABS. Como o CaLS é uma molécula heteropolar, estudaram ainda o efeito da introdução de um eletrólito, o CaCl<sub>2</sub>. No estudo efetuado utilizaram PS proveniente de copos de bebida e ABS de proveniência desconhecida (no artigo é referido como *cardboard*).

Não foi possível reproduzir os resultados obtidos pelos autores com as condições descritas tendo ambos os plásticos afundado. Tendo em conta a bibliografia consultada seria expectável que fosse o ABS a tornar-se hidrófilo pela adição do modelador CaLS, mas verificou-se o oposto, ou seja, pela adição de CaLS o plástico a criar uma afinidade com a água foi o PS. Também, as quantidades de modulador e espumante não foram de todo comparáveis ao descrito no artigo citado.

A não reprodutibilidade dos resultados dos investigadores pode ser explicado pela diferença na composição dos plásticos, dado que os plásticos utilizados no estudo provinham de REEE enquanto que os plásticos utilizados pela equipa de investigadores da Universidade tailandesa eram provenientes de lixo doméstico; pela diferença da célula de flutuação, a célula de flutuação utilizada na realização deste trabalho é um célula Leeds enquanto que a equipa de investigadores tailandeses utilizaram uma coluna de flutuação; e/ou água utilizada, dado que a composição da água de consumo em Portugal é físico-quimicamente muito diferente da água na Tailândia.

Uma vez que não foi possível a reprodução dos resultados dos investigadores tailandeses, procedeu-se ao ajustamento das variáveis com o objetivo de encontrar uma combinação de valores conducentes à separação, tendo-se introduzido ainda como variável a existência de uma lavagem alcalina prévia à flutuação. O processo de lavagem alcalina/cáustica encontra-se descrito no Anexo IV.

Para os melhores resultados obtidos, ensaios em que o produto flutuado continha um valor mais elevado de um dos polímeros (recuperação) e em que a quantidade do flutuado (teor) foi suficiente para justificar uma tendência, foram elaborados gráficos de modo a ilustrar de forma mais clara a dita propensão.

O estudo começou com ensaios de verificação de sensibilidade aos reagentes utilizados, realizando-se um ensaio apenas com depressor e outro apenas com espumante. Os resultados foram os esperados:

- Com depressor, sem espumante – a amostra manteve-se no afundado, não foi formada a camada de espuma;
- Sem depressor, com espumante – a amostra deslocou-se para o flutuado.

Após a verificação, passou-se para o estudo da influência dos vários parâmetros.

#### Estudo do efeito da concentração do depressor (CaLS)

A concentração do depressor é uma variável de supra importância, uma vez que:

- Concentração excessiva de depressor – pode levar à depressão de ambas as espécies de plástico;
- Concentração insuficiente de depressor – insuficiente para deprimir a espécie com maior afinidade ao reagente, levando a que ambas as espécies de plástico, dado o carácter hidrófobo, se desloquem para o flutuado.

#### Estudo do efeito da quantidade do espumante (MIBC)

A quantidade de espumante, em casos extremos, pode levar a:

- Quantidade excessiva de espumante – pode superar o efeito do depressor, traduzindo-se na deslocação de ambas as espécies no produto flutuado;
- Quantidade insuficiente de espumante – pode traduzir-se na incapacidade de criação da camada de espuma necessária à “captura” das partículas no flutuado, resultando na recuperação de ambas as espécies no afundado.

#### Estudo do efeito do pH do meio

O pH do meio representa uma variável de relevo, principalmente na reação de adsorção do modelador na superfície das partículas. Ou seja; um modelador por ser ativo para uma espécie “A” para pH neutro e ser modelador de uma espécie “B” para pH ácido ou vice versa.

Neste estudo foi utilizado o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) para obtenção de pH ácido e a base inorgânica hidróxido de sódio, comumente conhecida como soda cáustica (NaOH) para obtenção de pH básico. Para o pH neutro ou básico não foi adicionado qualquer tipo de regulador.

#### Estudo do efeito da pré-lavagem cáustica

A lavagem cáustica teve como intuito dar a todas as amostras um mesmo tratamento prévio à flutuação, de modo que a influência do uso prévio/contaminação com diversos tipos de substâncias das amostras fosse minimizada.

#### Estudo do efeito do caudal de ar

O caudal de ar imprime turbulência ao sistema; ar a mais pode significar a perturbação da flutuação devido há quebra das ligações formadas entre as partículas e as bolhas de ar, e ar a menos pode não introduzir no sistema o ar necessário à obtenção de bolhas suficientes para a flutuação das partículas.

#### Estudo do efeito do tempo de flutuação

O tempo de flutuação influencia a recuperação das espécies nos produtos da flutuação, devendo ser função da cinética de flutuação das espécies, devendo ser tal que maximize a recuperação da espécie mais fluatável e minimize a da menos fluatável. Como a cinética de flutuação pode mudar com as condições de flutuação, em particular com a concentração de depressor, esta variável deve ser ajustada. Contudo, neste estudo que tinha como objetivo determinar em que condições é atingida a seletividade, como forma de não multiplicar o número de ensaios, determinou-se o valor que podendo não ser ótimo em todas as flutuações, era adequado e este foi mantido constante no restante estudo.

Os resultados destes testes foram tratados de forma qualitativa, sendo analisados ao longo dos ensaios. Determinou-se que o tempo mínimo de flutuação seria 2 minutos (tempo para o qual começava a existir produto fluatado relevante), sendo aumentado até aos 10 minutos, caso isso se tornasse imperativo para a recuperação de pelo menos uma das espécies no fluatado.

### **5.2.2. Fase 2 – Mistura binária POM+PVC**

Num primeiro estudo tentou-se reproduzir com uma mistura de PVC e POM os resultados obtidos por investigadores da Faculdade de Ciências da Universidade de Chulalongkorn, em Bangkok, Tailândia (Takoungsakdakun, 2007) usando as mesmas condições experimentais. Segundo os mesmos, consegue-se, através de flutuação seletiva, separar eficazmente o POM do PVC e PET. Essa

separação será conseguida através do uso de 500 mg/l de CaLS (que atua como depressor), numa solução com pH 7 e com um fluxo de ar de 220 ml/min e utilizando o MIBC como espumante. O POM, através da ação do CaLS, tornar-se-á hidrofílico e não flutuará, ao contrário do PVC e do PET, que aderirão preferencialmente às bolhas de ar e subirão com elas até à superfície (zona de espumas), constituindo dessa forma o produto flutuado.

Não foram obtidos resultados similares aos obtidos pelos investigadores citados. Atribuiu-se essa diferença de resultados à possibilidade de aqueles autores estarem a utilizar polímeros com composição distinta dos usados no presente trabalho, à diferença do equipamento, recorde-se que os investigadores utilizaram uma coluna de flutuação, e/ou às diferenças físico-químicas de composição da água utilizada, uma vez que os sais dissolvidos na água podem interferir com o processo de adsorção do depressor.

De qualquer forma, a escolha de ambos os reagentes deveu-se ao estudo apresentado acerca da separação de POM, PVC e PET em coluna de flutuação.

Dos 49 ensaios realizados, foram elaborados gráficos de modo a ilustrar, de forma mais clara, os melhores resultados obtidos.

O estudo começou com ensaios de verificação de sensibilidade aos reagentes utilizados, realizando-se um ensaio apenas com depressor e outro apenas com espumante. Os resultados foram os esperados:

- Com depressor, sem espumante – a amostra manteve-se no afundado, não foi formada a camada de espuma;
- Sem depressor, com espumante – a amostra deslocou-se para o flutuado.

Após a verificação, passou-se para o estudo da influência dos vários parâmetros.

### **5.3. Resultados e discussão**

Neste capítulo são apresentados os melhores resultados para cada uma das fases em estudo, sendo destacadas as conclusões a que se chegou em cada uma das fases.

A análise dos produtos foi efetuada por separação manual, metodologia possível devido à diferença de cores entre as amostras, sendo depois pesados para cálculo do teor e recuperação em ambos os produtos: afundado e flutuado.

### 5.3.1. Fase 1 – Mistura binária ABS+PS<sub>S/</sub>

Para os melhores resultados obtidos para cada variável em estudo, foram elaborados dois gráficos, um referente ao teor e outro referente à recuperação dos produtos no produto fluado.

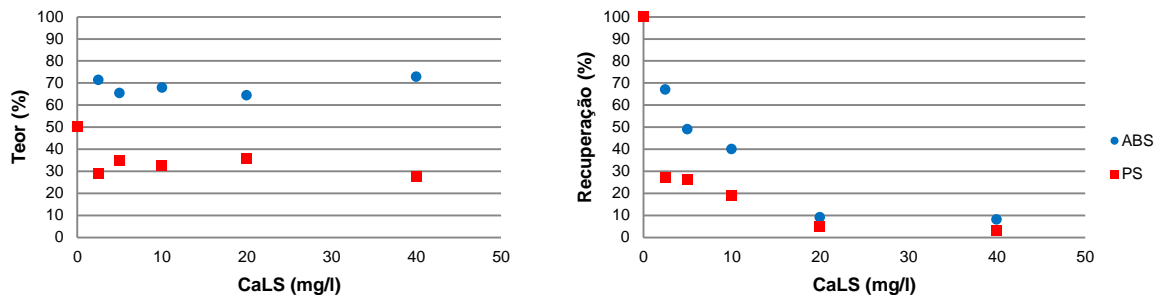


Figura 23 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no fluado dos polímeros de ABS e PS<sub>S/</sub> dos ensaios em função da concentração de depressor. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: quantidade de MIBC de 0,4 ml, caudal de ar de 70 l/h, tempo de condicionamento do depressor 10 minutos, sem adição de CaCl<sub>2</sub>, sem pré-lavagem cáustica, pH neutro (7,5).

Como seria de esperar, com o aumento da concentração de CaLS a recuperação no produto fluado de ambas as espécies de plástico decresce. Observa-se pela análise dos gráficos apresentados na Figura 23 que para 0 mg/l de CaLS a recuperação de ambas as espécies no produto fluado é de 100%, enquanto que para 40 mg/l a recuperação de ambas as espécies no produto fluado é de sensivelmente 0%, sendo assim, para qualquer valor acima dos 40 mg/l de CaLS a recuperação de ambas as espécies no produto fluado será nula.

A recuperação do PS<sub>S/</sub> no produto fluado, quando se aumenta a concentração de CaLS até aos 2,5mg/l, decresce mais do que a recuperação, no mesmo produto, de ABS. Significando isso que para 2,5mg/l de CaLS existe uma maior diferença nos valores de recuperação de ABS e PS<sub>S/</sub>, no produto fluado, do que para valores de CaLS superiores. Para valores de concentração de CaLS superior a 2,5 mg/l a fluabilidade do ABS mantém-se maior do que a do PS<sub>S/</sub>, sendo que em concentrações superiores a 20mg/l, inclusive, a recuperação no produto fluado de ambas as espécies são bastante próximas e baixas.

Para estudos posteriores da inferência na fluabilidade dos plásticos por outras condições experimentais, tais como: pH, quantidade de espumante (MIBC), quantidade de CaCl<sub>2</sub>, pré-lavagem cáustica e tempo de condicionamento, foram utilizadas as concentrações de 2,5 ou de 5 mg/l de CaLS dado que os resultados ótimos foram encontrados para estes valores.



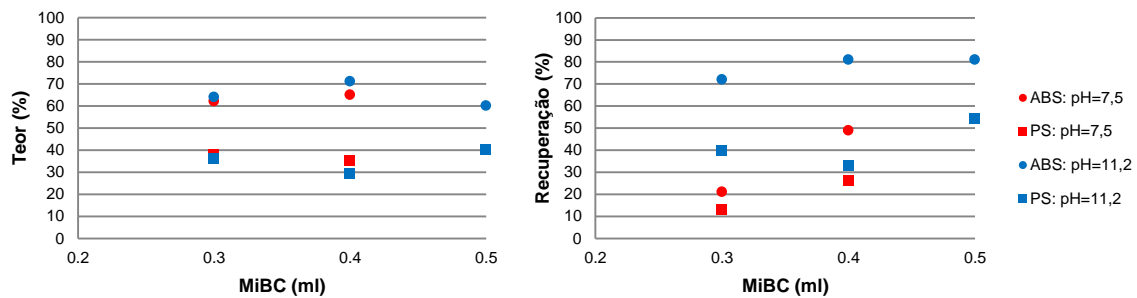


Figura 24 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no fluado dos polímeros de ABS e PS<sub>S</sub>, dos ensaios a pH neutro (7,5) e básico (11,2), em função da quantidade de espumante. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: concentração de CaLS 5 mg/l, caudal de ar 70l/h, tempo de condicionamento do depressor 10 minutos, sem adição de CaCl<sub>2</sub> e sem lavagem cáustica.

A Figura 24 mostra que a recuperação de ABS no produto fluado aumenta com o aumento da quantidade de MIBC de 0,3ml para os 0,4ml, sendo esse aumento mais evidenciado para pH=11,2, com o aumento da quantidade de MIBC a recuperação do ABS estagna. A recuperação de PS no produto fluado sofre um decréscimo quando a quantidade de MIBC passa dos 0,3 para os 0,4ml tornando a subir quando se aumenta a quantidade de MIBC. Este comportamento favorece, portanto, a adição de 0,4 ml de MIBC.

De entre os ensaios realizados com 0,4ml de MIBC, o melhor resultado atingiu teor de ABS no fluado de 71% e recuperação de 81%.

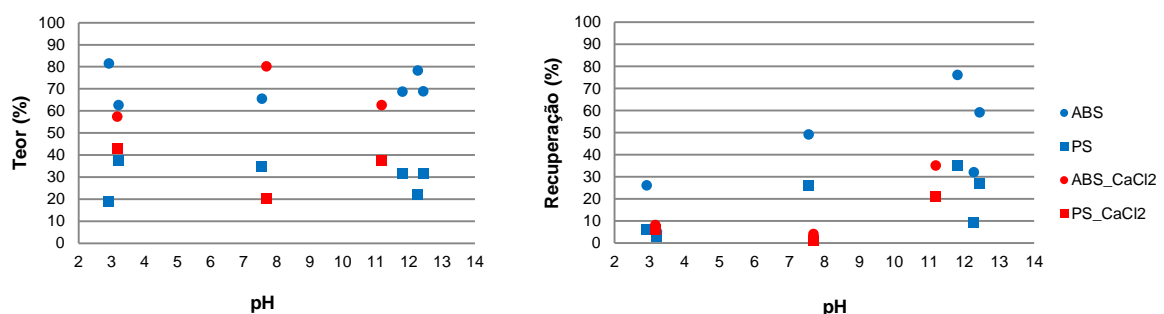


Figura 25 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no fluado dos polímeros de ABS e PS<sub>S</sub>, dos ensaios com e sem a adição de CaCl<sub>2</sub>, em função do pH. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: concentração de CaLS de 5 mg/l, quantidade de MIBC de 0,4ml, caudal de ar 70 l/h, tempo de condicionamento 10 minutos e sem pré-lavagem cáustica.

A Figura 25 mostra que a recuperação do ABS no produto fluado sem adição de CaCl<sub>2</sub> sobe de forma contínua quando o pH aumenta até sensivelmente aos 11,2, decrescendo de forma abrupta após este valor, sendo a tendência seguida pelo PS<sub>S</sub>. Aquando da adição de CaCl<sub>2</sub>, a recuperação

no produto fluado de ambas as espécies é diminuta, sendo que em pH ácido (pH≈3) e neutro (pH≈7,8) a recuperação é semelhante para ambas as espécies de plásticos, havendo para pH básico uma ligeira diferença de recuperações, sendo o ABS a espécie que mais fluabilidade possui.

Os ensaios com melhores resultados são, portanto, aqueles realizados a pH básico, de qualquer modo existe muita mistura no produto concentrado como se pode observar pelo estudo do gráfico do teor.

Denota-se ainda que os melhores resultados são aqueles em que não há adição de  $\text{CaCl}_2$ , dado que os ensaios realizados com a adição de  $\text{CaCl}_2$  não ultrapassam os 10% de recuperação de qualquer um dos plásticos para valores de pH ácidos e neutros e os 35% de recuperação em ABS para valores de pH básicos.

A adição do reagente foi abandonada. Mais uma vez os dados confirmam que são os ensaios em pH básico que possuem os melhores resultados.

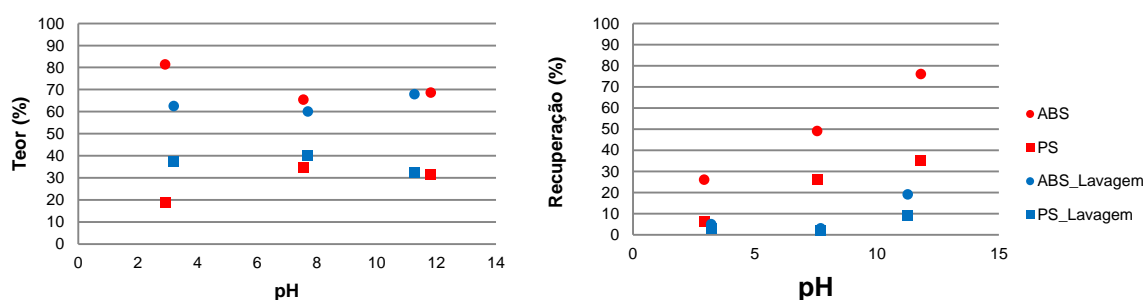


Figura 26 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no fluado dos polímeros de ABS e  $\text{PS}_{S1}$ , dos ensaios com e sem lavagem cáustica, em função do pH. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: concentração de CaLS 5 mg/l, quantidade de MIBC 0,4ml, caudal de ar 70l/h, tempo de condicionamento do depressor 10 minutos e sem adição de  $\text{CaCl}_2$ .

No estudo do efeito da pré-lavagem cáustica (Figura 26) verificou-se que a fluabilidade, e consequentemente a recuperação no produto fluado, de ambos os plásticos decresce de forma abrupta para qualquer que seja o pH do meio.

Deste modo, a lavagem cáustica prévia não é produtiva e em nenhum dos ensaios efetuados a recuperação de ABS no produto fluado ultrapassou os 19%; a quantidade de fluado é, num todo, muito escasso. Denotou-se que nos ensaios em que a amostra foi submetida a lavagem cáustica, a espuma era escassa, o que provavelmente afetou de forma drástica o rendimento dos mesmos.

As recuperações não ultrapassam os 5% em qualquer um dos plásticos em estudo realizados com pH ácido e neutro; em ambiente básico a recuperação de ABS aproxima-se dos 20% mas quando

comparado com ensaios realizados nas mesmas condições mas sem lavagem a diferença é de cerca de 55%.

Durante o processo de lavagem observou-se que o ABS tendia a flutuar e o PS<sub>S/</sub> a afundar. Apesar de na flutuação por espumas o processo de pré-lavagem cáustica não surtir efeitos positivos na separação dos dois polímeros em estudo, procedeu-se à investigação da flutuação em solução de NaOH. Trabalho descrito no capítulo 6.

A pré-lavagem cáustica foi, portanto, abandonada.

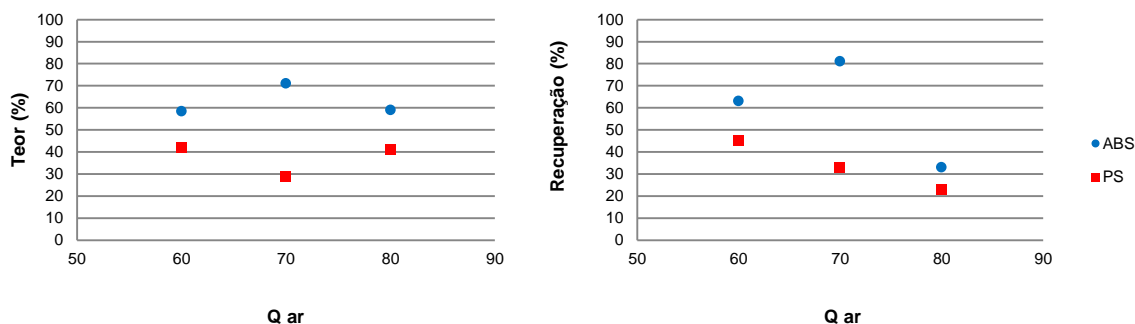


Figura 27 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de ABS e PS<sub>S/</sub>, em função do caudal de ar. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: concentração de CaLS 5 mg/l, tempo de condicionamento 10 minutos, quantidade de MIBC 0,4 ml, pH básico (aproximadamente 11,2), sem pré-lavagem caustica e sem adição de CaCl<sub>2</sub>.

No estudo do efeito da quantidade de ar na recuperação dos plásticos no produto flutuado (Figura 27) verificou-se que a recuperação de PS<sub>S/</sub> decresce com o aumento da quantidade de ar de forma contínua; já a recuperação de ABS no produto flutuado sofre um aumento quando a quantidade de ar é aumentada de 60 para 70l/h, mas decresce quando se continua a aumentar descendo para valores muito próximos dos valores de recuperação do PS<sub>S/</sub>.

O valor ótimo da quantidade de ar é, portanto, 70l/h.

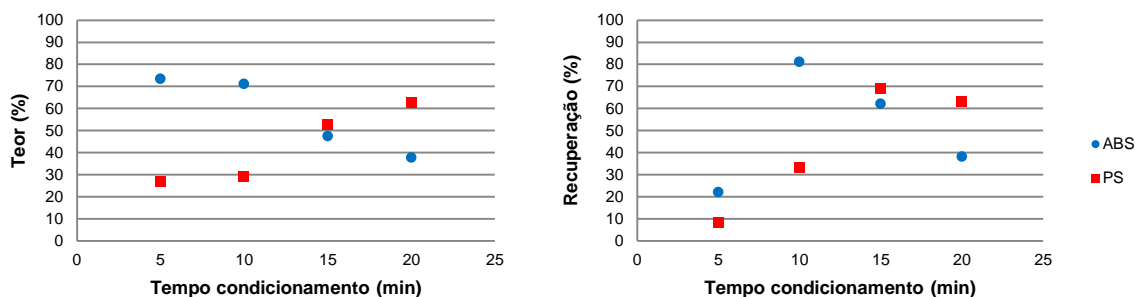


Figura 28 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de ABS e PS<sub>S/</sub>, em função do tempo de condicionamento. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: concentração de CaLS 5 mg/l, quantidade de MIBC 0,4 ml, caudal de ar 70 l/h, pH básico (aproximadamente 11,2), sem lavagem caustica e sem adição de CaCl<sub>2</sub>.

A recuperação no produto flutuado de ABS (Figura 28) aumenta quando o tempo de condicionamento do CaLS aumenta dos 5 para os 10 minutos, decrescendo à medida que o tempo passa dos 10 para os 15 ou os 20 minutos. O PS<sub>S/</sub> tem um comportamento diferente, dado que a sua recuperação no produto flutuado aumenta com o aumento do tempo de condicionamento até aos 15 minutos, sendo aí que atinge o seu pico máximo. É de notar ainda a inversão de flutuabilidade verificada nas espécies, até aos 10 minutos o ABS é a espécie com mais capacidade de flutuabilidade, ou seja, com maior recuperação no produto flutuado, após os 10 minutos o PS<sub>S/</sub> é a espécie com maior flutuabilidade sendo a espécie dominante do produto flutuado.

Os melhores resultados foram encontrados no tempo de condicionamento de CaLS de 10 minutos. Para os 5 minutos houve uma diferença grande nos teores dos plásticos, mas a recuperação é mínima, não ultrapassando os 22%. Nos 15 minutos observa-se uma proximidade muito grande no valor do teor de cada um dos plásticos, o que denota uma mistura grande no produto flutuado. O tempo de condicionamento de 20 minutos existe alguma diferença nos valores de teor de cada um dos plásticos mas essa diferença é menor do que para os 10 minutos, sendo que a recuperação no flutuado é maior no tempo de condicionamento de 10 minutos.

Em suma, para os 10 minutos existe mais material flutuado aliado a uma maior seletividade.

Concluindo, os melhores resultados foram atingidos quando as seguintes condições se aplicavam:

- Concentração de CaLS 5 mg/l;
- Quantidade de MIBC 0,4 ml;
- Quantidade de ar 70 l/h;
- pH básico, na ordem dos 11,2;
- Sem pré-lavagem cáustica;
- Sem adição de CaCl<sub>2</sub>.

### **5.3.2. Fase 2: Mistura binária POM+PVC**

Tal como na Fase 1, os ensaios que produziram os melhores resultados em teor e recuperação, no produto flutuado, apresentam-se em dois gráficos, um referente ao teor e outro à recuperação dos produtos no produto flutuado.

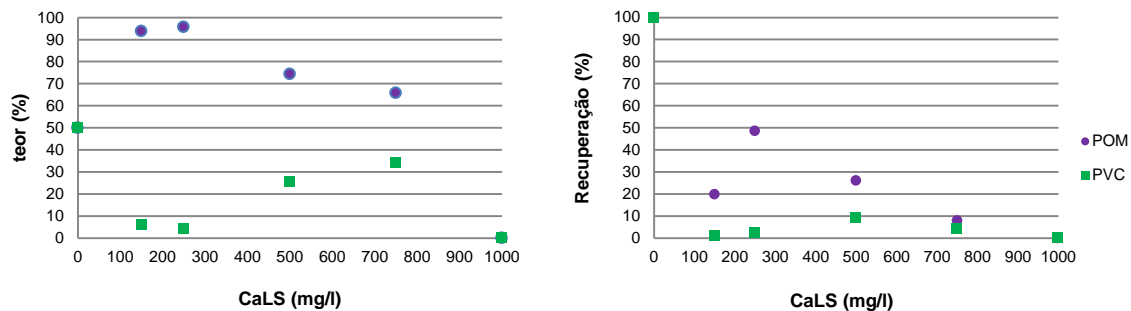


Figura 29 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de POM e PVC dos ensaios em função da concentração de depressor. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: quantidade de MIBC de 0,2 ml, caudal de ar de 70 l/h, tempo de condicionamento do depressor 10 minutos, sem pré-lavagem cáustica, pH neutro ( $\approx 7,5$ ).

A recuperação, no produto flutuado (Figura 29), é baixa para ambas as espécies de plástico, não ultrapassando os 48,5%, sendo o máximo atingido para a concentração de 250 mg/l de CaLS.

Pode afirmar-se, dadas as baixas recuperações no produto flutuado, que o CaLS é depressor de ambas as espécies, denotando-se, no entanto, uma clara tendência para a flutuação do POM em detrimento do PVC.

Os resultados anómalos para a concentração de 150 mg/l, uma vez que seria suposto a obtenção de uma maior recuperação de ambas as espécies no flutuado do que para a concentração de 250 mg/l, pode dever-se a mudanças subtis no pH da água ou a contaminações provenientes das amostras utilizadas.

Verifica-se ainda que, para concentrações maiores de depressor, além da descida na recuperação há descida acentuada da seletividade dos produtos.

Para estudos posteriores da inferência na flutuabilidade dos plásticos por outras condições experimentais foram utilizadas as concentrações de 150 mg/l e 250 mg/l de CaLS, uma vez que foram para estas que se obteve melhores resultados.

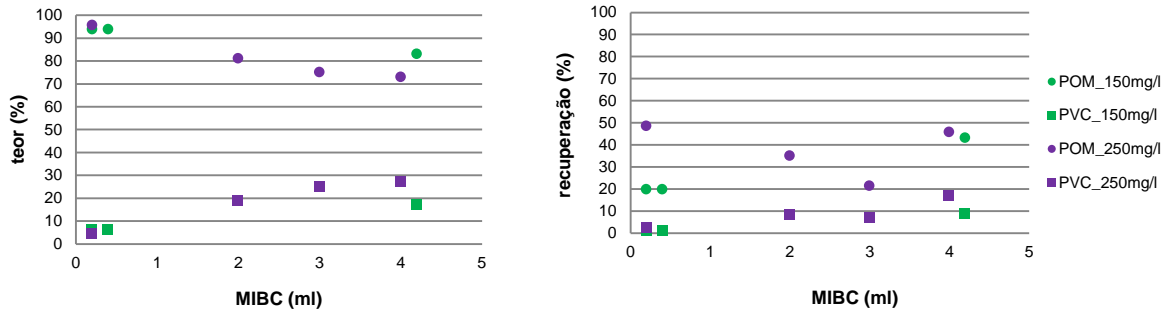


Figura 30 - Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de POM e PVC dos ensaios com concentração de depressor de 150 mg/l e 250 mg/l, em função da quantidade de espumante. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: caudal de ar 70l/h, tempo de condicionamento do depressor 10 minutos, sem lavagem cáustica, pH neutro ( $\approx 7,5$ ).

Uma vez mais as recuperações mantiveram-se baixas, apesar do aumento do espumante.

Pela análise dos gráficos apresentados na Figura 30, comprova-se que o aumento do espumante é prejudicial à seletividade, uma vez que promoveu uma maior flutuação do PVC.

Desta forma, os melhores resultados foram conseguidos aquando da adição de 0,2 ml de MIBC numa concentração em CaLS de 250 mg/l.

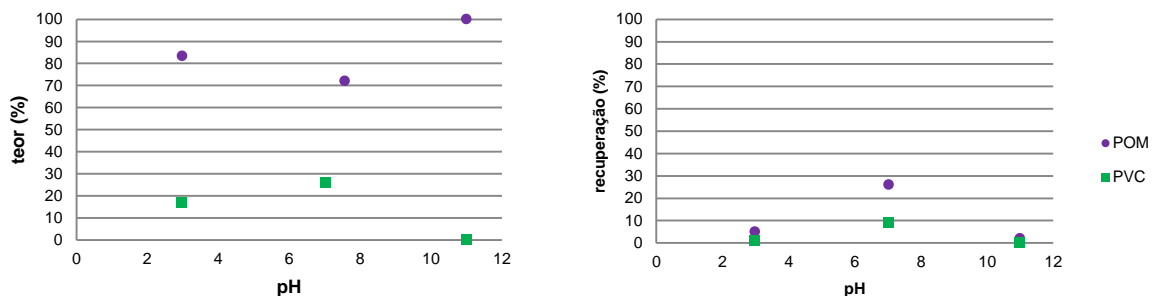


Figura 31 - Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de POM e PVC em função do pH. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: concentração de CaLS de 500 mg/l, quantidade de MIBC de 0,2 ml, caudal de ar 70 l/h, tempo de condicionamento 10 minutos e sem pré-lavagem cáustica.

Apesar do gráfico referente ao teor das amostras no produto flutuado (Figura 31) favorecer a utilização de pH básico, quando os resultados são comparados com o gráfico referente à recuperação das amostras no mesmo produto, verifica-se que para pH básico ou ácido as recuperações são próximas de 0%. Comprovando-se que os melhores resultados são atingidos em meio de pH neutro.

Note-se que as recuperações não são as mais altas já registadas, isso acontece porque os ensaios foram realizados com concentração de depressor de 500 mg/l e não com 250 mg/l. Este fato não terá influência no resultado empírico do estudo, dado que o estudo tem como objetivo analisar a inferência

do pH do meio na flutuabilidade dos plásticos, como já foi referido, o pH do meio condiciona a adsorção do depressor na superfície das partículas, fazendo-o independentemente da concentração de depressor.

Em conclusão, pode afirmar-se que são atingidos melhores resultados para pH neutro.

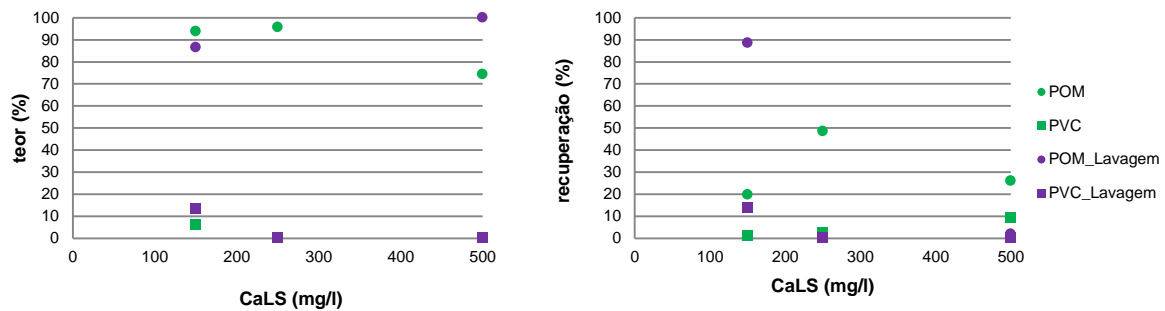


Figura 32 – Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de POM e PVC, dos ensaios com e sem lavagem cáustica, em função da concentração de depressor. Todas as restantes variáveis foram mantidas constantes: quantidade de MIBC 0,2 ml, caudal de ar 70 l/h, tempo de condicionamento do depressor 10 minutos, pH neutro ( $\approx 7,5$ ).

No estudo do efeito da pré-lavagem cáustica (Figura 32) verificou-se que a flutuabilidade, e consequente recuperação no produto flutuado de ambos os plásticos decresce de forma abrupta para concentrações de CaLS superiores a 150 mg/l.

Para concentrações em CaLS de 150 mg/l a pré-lavagem cáustica pode ser uma opção interessante, necessitando, no entanto, de ensaios de reprodutividade.

Dados os resultados apresentados, a melhor opção será sem lavagem cáustica.

Concluindo, os melhores resultados foram atingidos quando as seguintes condições se aplicavam:

- Concentração de CaLS 250 mg/l;
- Quantidade de MIBC 0,2 ml;
- Quantidade de ar 70 l/h;
- pH neutro, na ordem dos 7;
- Sem pré-lavagem cáustica;

## 5.4. Conclusões do Capítulo 5

O presente capítulo teve como objetivo o estudo da separabilidade de duas misturas binárias de plásticos de densidades semelhantes (ABS+PS<sub>S/</sub> e POM+PVC) pelo método de flutuação por espumas.

Verificou-se que o CaLS é um forte depressor do PS<sub>S/</sub> e do ABS, mesmo quando adicionado em concentrações muito baixas, sendo um bom depressor do POM e do PVC.

Com concentrações superiores a 15 mg/l de CaLS as amostras de ABS e PS sem cargas afundaram, sendo que para concentração de CaLS inferiores a 2,5 mg/l ambas flutuaram. Para quantidades de MIBC menores que 0,4 ml nenhuma das amostras flutuou, pois não foi produzida espuma suficientemente resistentes para a formação de flutuado.

A adição de CaCl<sub>2</sub> e o pré-tratamento alcalino com soda cáustica reduziu significativamente a existência e consistência das espumas.

Os resultados obtidos, embora não tão favoráveis, aproximaram-se dos obtidos por Pongstabodee *et al.* (2008) mas em condições muito diferentes das propostas pelos autores.

Na mistura binária POM+PVC as recuperações obtidas no produto flutuado foram baixas, nunca ultrapassando 48,5% de recuperação de um dos produtos, POM, sendo esses resultados atingidos para uma concentração em CaLS de 250mg/l.

A adição de 0,2 ml espumante garantiu os melhores resultados encontrados, sendo que para quantidades menores a recuperação no produto flutuado decresce para ambas as espécies e em quantidades maiores a seletividade do produto fica comprometida, uma vez que é recuperado mais PVC no flutuado.

O pH mais favorável á flutuação do POM é o neutro, em maio ácido ou básico a recuperação no produto flutuado é próxima de zero.

Os resultados obtidos para a mistura POM+PVC não se assemelham dos encontrados pelos investigadores da Faculdade de Ciências de Chulalongkorn, sendo a única semelhança encontrada na espécie tornada hidrofílica pela adição do depressor CaLS, o POM.

Podem ter sido várias as causas para as disparidades entre os resultados obtidos neste trabalho experimental e os consultados. Em primeiro lugar, foi utilizada uma célula de flutuação mecanicamente agitada enquanto os autores usaram uma coluna de flutuação (menos sensível à turbulência). Por outro lado, as propriedades físico-químicas da água da rede podem explicar alguma diferença nos resultados. Le Guern *et al.* (2000) mostraram que a presença de iões Ca<sup>2+</sup> neutraliza as cargas negativas existentes à superfície das partículas de plástico interagindo com a carga negativa



do Lignosulfonato, atuando como ponte entre a superfície de plástico e o depressor. Finalmente, a proveniência dos plásticos utilizados num e no outro caso podem ainda ser um fator explicativo.

A Tabela 16 sumariza as condições experimentais utilizadas nos melhores resultados na separação das misturas binárias: ABS+PS<sub>S/</sub> e POM+PVC, pelo método de flutuação por espumas.

Tabela 16 – Sumarização das condições experimentais para os melhores resultados na separação das misturas binárias: ABS+PS<sub>S/</sub> e POM+PVC.

<b>Condições experimentais</b>	<b>ABS+PS<sub>S/</sub></b>	<b>POM+PVC</b>
<b>Concentração CaLS (mg/l)</b>	5	250
<b>Quantidade de MIBC (ml)</b>	0,4	0,2
<b>Caudal de ar (l/h)</b>	70	70
<b>pH</b>	≈ 11,2	≈ 7
<b>Lavagem cáustica</b>	Não	Não

**6. SEPARAÇÃO DA MISTURA  
BINÁRIA DE PLÁSTICOS  
PROVENIENTES DE REEE – PS<sub>S/</sub> +  
ABS – RECORRENDO À  
FLUTUAÇÃO EM SOLUÇÃO DE  
NAOH**

No decorrer do estudo da flutuação por espumas, mais propriamente, no processo relativo à lavagem cáustica, observou-se que a separação do PS<sub>S</sub> do ABS era consequência principalmente da densidade da solução de soda cáustica.

A *Argonne National Laboratory* (JODY et al., 1997) desenvolveu um método de separação do HIPS do ABS por flutuação em solução de 50% de ácido acético (pH 1,8) da qual obtiveram uma solução de densidade 1,055 g/cm<sup>3</sup> e tensão superficial 38 mN/m.

Desta forma foram realizados ensaios de flutuação (sem introdução de ar para formação de espumas) em solução de soda cáustica, tendo-se testado a eficiência do método em função da concentração de NaOH, quantidade de amostra na alimentação e temperatura.

Realizados 29 ensaios com alimentação constituída por teores iguais em cada polímero.

A preparação das amostras foi efetuada antes do início do trabalho experimental e encontra-se descrita no Capítulo 3 (Página 41).

Passa-se a explanar o método experimental utilizado.

## 6.1. Método experimental

Para a realização do trabalho experimental foram utilizados um agitador magnético com aquecimento *Agimatic – N P - selecta* (Figura 33), gobelés e uma solução aquosa de NaOH preparada a partir do hidróxido de sódio granulado.



Figura 33 – Equipamento utilizado no trabalho experimental de flutuação em solução de NaOH.

A metodologia utilizada foi a seguinte:

1. Colocar a amostra num gobelé com 400ml de água;
2. Aquecer, no agitador magnético com placa de aquecimento, até a temperatura determinada;
3. Introduzir NaOH granulado no sistema água + sólidos;

4. Condicionamento do NaOH;
5. Desligar o agitador e esperar estabilizar o sistema;
6. Recolher os produtos (flutuado e afundado).

A velocidade do motor do agitador foi mantida constante, a 700 rpm, para a realização dos ensaios de flutuação.

Os ensaios de flutuação foram realizados com água proveniente da rede pública.

Numa primeira fase estudou-se a influência da concentração de NaOH, sendo esse estudo seguido do estudo da influência da temperatura e a quantidade da alimentação. Para melhor compreensão dos resultados foram elaborados dois gráficos, um referente ao teor e outro referente à recuperação dos produtos no produto flutuado, dos ensaios que produziram melhores resultados.

A análise dos produtos foi efetuada por separação manual, metodologia possível devido à diferença de cores entre as amostras, sendo depois pesados para cálculo do teor e recuperação em ambos os produtos: afundado e flutuado.

## 6.2. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os melhores resultados, sendo destacadas as conclusões a que se chegou.

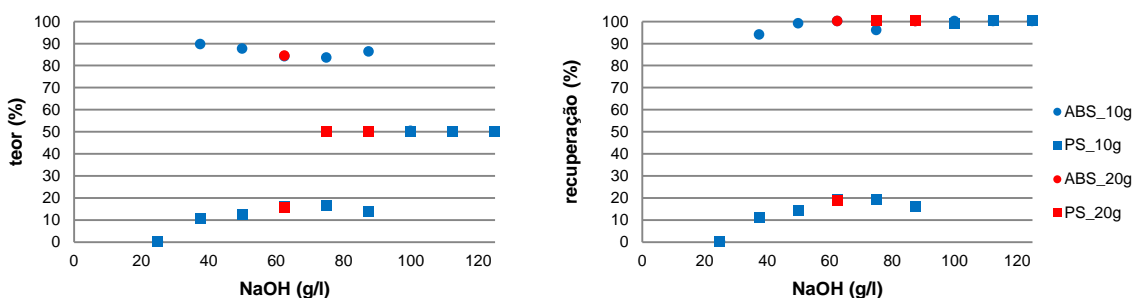


Figura 34 - Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de ABS e PS<sub>S</sub>, dos ensaios com alimentação de 10 e 20 g de cada polímero a temperatura constante de 90°C, em função da concentração de NaOH.

Da análise dos gráficos apresentados na Figura 34, observa-se que para uma concentração em NaOH de 25 g/l toda a amostra é recolhida no afundado e para concentrações em NaOH de 100 g/l e 75 g/l, para alimentação compostas por 10g ou 20g de cada polímero, respetivamente, toda a amostra se desloca para o flutuado.

Os melhores resultados foram atingidos:

- Com a alimentação composta por 10g de cada polímero, 100% do ABS com 16% do PS para uma concentração em NaOH de 87,50 g/l;
- Com a alimentação composta por 20g de cada polímero, 100% do ABS com 19% do PS para uma concentração em NaOH de 62,50 g/l.

Denote-se que ao encontrar-se no produto flutuado todo o ABS da alimentação, significa que no produto afundado obtém-se um produto puro em PS<sub>S</sub>.

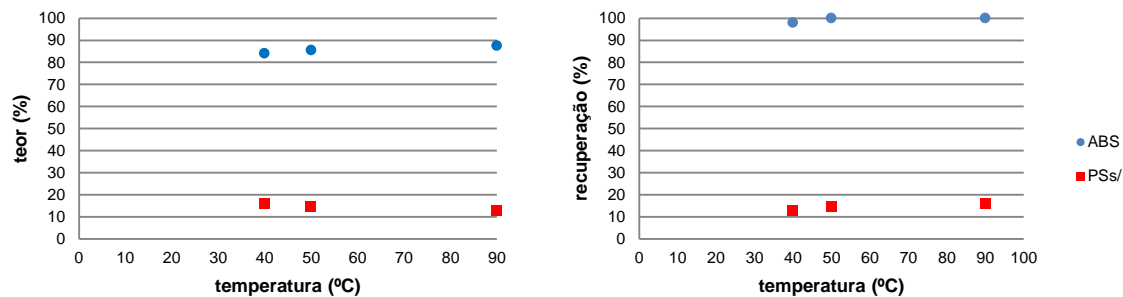


Figura 35 - Melhores resultados de teor e recuperação obtidos no flutuado dos polímeros de ABS e PS<sub>S</sub> em função da temperatura, as restantes variáveis foram mantidas constantes: alimentação 10 g de cada polímero e concentração em NaOH 25 g/l.

Apesar das recuperações (Figura 35) serem semelhantes para qualquer temperatura, denota-se um aumento, ainda que ligeiro na seletividade do produto flutuado para os 90°C de temperatura. De qualquer forma, tendo em conta a violenta reação exotérmica entre o NaOH e a água, pode afirmar-se que não é necessária uma temperatura inicial (no momento de colocação do NaOH sólido) de 90°C, tendo apenas de ser garantido o seu alcance no processo, poupando-se, assim, nos custos inerentes ao aquecimento.

Variou-se também o tempo de condicionamento da mistura, mas uma vez que os resultados não sofrem alterações de revelo, optou-se pela não inclusão da análise dos mesmos.

### 6.3. Conclusões do Capítulo 6

Aquando da utilização da lavagem cáustica, prévia à flutuação por espumas, dos plásticos ABS e PS sem cargas minerais, denotou-se que o ABS tendia a flutuar e o PS a permanecer no afundado, dado que entre ambos existe uma diferença, ainda que ligeira, de densidades (sendo o ABS a espécie mais leve) a sua separação dever-se-ia à densidade da solução de soda cáustica.

Seguiram-se ensaios de flutuação em solução de NaOH, testando-se as variáveis possíveis: concentração da NaOH, tempo de condicionamento da mistura, temperatura inicial e quantidade da alimentação.

Das variáveis estudadas aquela com maior interferência nos resultados foi, como seria espectável, a concentração de NaOH, uma vez que o aumento de NaOH no sistema resulta no aumento de densidade do fluido e conseqüentemente a flutuação do PS.

A análise mais interessante foi efetuada com o aumento da alimentação, com o dobro da alimentação a concentração máxima para a obtenção de separação é de 75 g/l, em vez dos 100 g/l obtidos para a menor alimentação. Deste fato pode inferir-se que o aumento da alimentação aumentou a densidade do meio.

Os melhores resultados de flutuação em solução de NaOH deram origem a um produto puro em PS<sub>S/</sub> no afundado, contendo 84% do PS<sub>S/</sub> da alimentação, e um produto rico em ABS contaminado em 14% por PS, no produto flutuado.

JODY *et al.* (1997) descreveram o método utilizado pelo *Argonne National Laboratory* na separação do HIPS do ABS por flutuação em solução a 50% de ácido acético. Tanto nesse caso de estudo como o descrito nesta dissertação, a propriedade em jogo parece ser a densidade, ainda que a tensão superficial possa ter algum efeito na separação. Há portanto de ter em conta que as amostras utilizadas possuíam uma diferença, embora muito ligeira, de densidade (ABS = 1,03 g/cm<sup>3</sup> e PS<sub>S/</sub> = 1,04 ± 0,01 g/cm<sup>3</sup>), em situação real é provável ocorrer uma percentagem apreciável de PS<sub>S/</sub> com densidade igual ao ABS. Por outro lado, a eficiência do processo de flutuação realizados em ambiente laboratorial é muito elevada o que não é provável que se possa atingir com o processo em contínuo.

## **7. CONCLUSÕES GERAIS**

Esta dissertação teve como objetivo estudar a separação de 8 tipos de plásticos provenientes de resíduos de equipamento elétrico e eletrônico (REEE) – PS (com e sem cargas minerais), ABS, SAN, PP, PVC, POM e PA6 –, por técnicas de processamento de minérios.

Os REEE estão em franco crescimento devido ao aumento do consumo de equipamentos elétricos e eletrônicos de curta e média duração, e uma vez que mais de 40% desses equipamentos são constituídos por diferentes plásticos, a valorização e reciclagem do resíduo plástico é uma prioridade, a nível energético, económico e ambiental. Apesar dos esforços legislativos, grande parte do plástico consumido acaba em incineradoras com ou sem recuperação de energia ou mesmo em aterros sanitários.

O resíduo plástico proveniente de EEE constitui um grupo à parte do plástico de embalagem, possuindo até 15 diferentes tipos de plástico de engenharia uma vez além de aditivos que alteram as suas propriedades físico-químicas, tais como retardadores de chama e plastificantes.

Apesar de se estudar a viabilidade de várias técnicas e métodos para a separação de plásticos, hoje em dia, poucas são as soluções industriais implantadas, dada a grande diversidade de plásticos no mercado atualmente e a constante inovação na área de engenharia de polímeros.

As técnicas escolhidas para a realização desta dissertação foram a elutriação, aproveitando a diferença de densidade entre alguns dos plásticos em estudo e o baixo custo associado a esta técnica; flutuação por espumas, utilizada nas misturas de plásticos de densidade muito próxima, obtidas como produto da elutriação; e flutuação em solução de NaOH, na mistura de plásticos ABS e PS sem cargas. A escolha das duas primeiras técnicas deveu-se ao grande conhecimento das mesmas no processamento de minérios, sendo ambas largamente utilizadas desde há várias décadas, a terceira técnica apareceu após observação de separação dos polímeros de ABS e PS sem cargas minerais numa solução de NaOH utilizada para realização de pré-tratamento alcalino à flutuação por espumas.

Nos ensaios de elutriação foram estudados 3 cenários diferentes: misturas binárias, misturas complexas dos 8 plásticos em estudo com igual percentagem de todos na alimentação, e misturas complexas dos 8 plásticos em estudo com teores distintos na alimentação (determinados de acordo com o teor estimado de ocorrência de cada um dos polímeros nos REEE).

Com a elutriação é possível a obtenção de um produto puro de PP, a partir de uma mistura complexa dos 8 plásticos em estudo, tendo no entanto, que se evitar a formação de bolhas de ar que, existindo, arrastam para o transbordo/flutuado partículas de polímeros mais densos (que devido à sua elevada hidrofobia tenderão a colocar-se na interfase ar-água).

É possível ainda a obtenção de um produto ABS/SAN, representando cerca de metade de ABS ocorrente na alimentação, com contaminação em PS sem cargas. Pelos resultados dos ensaios com alimentação binária conclui-se que o SAN tem tendência a seguir para o transbordo quando a velocidade média do líquido é aproximadamente  $45,01 \times 10^{-3}$  m/s. Com este facto, aliado à quantidade



diminuta de SAN na alimentação (2%), pode inferir-se que no produto ABS/SAN obtido para a velocidade de  $23 \times 10^{-3}$  m/s a contaminação de SAN no produto de ABS seja muito baixa.

Não foi possível separar o PA6 dos restantes polímeros com um diagrama simples baseado na elutriação, sendo necessário o desenvolvimento de um diagrama complexo.

Pela técnica de elutriação, o PS com cargas fez-se sempre acompanhar, em maior ou menor proporção por POM e PVC, não tendo sido possível a obtenção de um produto satisfatoriamente descontaminado. Com a capacidade do elutriador utilizado, não foi possível separar o POM do PVC, sendo ambos recolhidos no produto afundado.

Os ensaios de flutuação por espumas foram realizados com as duas misturas binárias de plásticos de densidade semelhante, ABS+PS sem cargas e POM+PVC, com alimentação de igual proporção de cada tipo de plástico. As duas misturas foram escolhidas devido à impossibilidade de separação pela técnica de elutriação, além da proporção em que se encontram nos REEE, valor de mercado e, no caso do PVC toxicidade/perigo para o ambiente e para as pessoas.

Nos ensaios realizados com a mistura de ABS e PS sem cargas, dos melhores resultados atingidos, com concentração em depressor (CaLS) de 2,5 mg/l, 0,4 ml de espumante (MIBC), 70 l/h de ar e pH básico ( $\approx 11,2$ ), obteve-se no flutuado um produto de ABS, com 67% do ABS da alimentação, com 29% de contaminação em PS. Para a mistura POM e PVC dos melhores resultados obtidos, com concentração em CaLS de 250 mg/l, 0,2 ml de MIBC, 70 l/h de ar e pH neutro ( $\approx 7$ ), obteve-se no flutuado um produto de POM, com 48,5% do POM da alimentação, com contaminação de 4,34% de PVC.

Pela flutuação em solução de NaOH foi possível separar o ABS do PS sem cargas, obtendo-se um produto puro em PS no afundado e um produto de ABS com contaminação de 16% em PS no flutuado. Note-se que os resultados obtidos deveram-se à diferença, ainda que mínima, de densidade, não sendo provável a sua eficácia na separação de PS e ABS de igual densidade.

## **8. CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHO FUTURO**

A área do tratamento de resíduos plásticos encontra-se em expansão, sendo necessário muito mais trabalho na investigação de técnicas e/ou métodos de separação dos plásticos para posterior valorização e reciclagem.

A elutriação demonstrou ser uma boa escolha para a separação primária, para a obtenção de conjuntos de plásticos com densidades muito próximas. De qualquer forma, devido à limitação do equipamento utilizado, necessitar-se-ia de um estudo mais aprofundado num equipamento preparado para velocidades médias maiores. Aconselha-se a utilização de uma instalação piloto, funcionando em contínuo com alimentação calculada com base nos teores de ocorrência de cada polímero.

A flutuação por espumas demonstrou ser um processo promissor, mas dada a sua grande complexidade, envolvendo muitas variáveis, as quais são interdependentes, necessita de extensa experimentação. Seria necessário um estudo aprofundado e dedicado a cada uma das variáveis em causa de forma a determinar as condições ótimas de separação e contribuir para o estudo, ainda deficitário, dos processos de flutuação dos plásticos. Aconselha-se a utilização de célula de flutuação em instalação piloto de forma a equiparar, tanto quanto possível, o ambiente laboratorial ao ambiente industrial.

Será necessário também, findo o trabalho experimental com obtenção de resultados satisfatórios a análise da viabilidade económico-social do(s) processo(s) de separação.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Amb3E - Associação Portuguesa de Gestão de Resíduos. Disponível em [www.amb3e.pt](http://www.amb3e.pt). Consultado pela última vez em Outubro/2013

BIDDULPH, M. W., CHOW P. S. – The effects of size of bubble and particle for separating the mix plastics by flotation. The 1995 ICHIME Research Event, First European Conference, Volume 2, p. 853-855

BILLMEYER, Fred W. – **Textbook of polymer science**. 3ª Edição. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, Inc., 1984. ISBN: 0-471-82834-3

BURAT, Firat, GÜNEY, Ali, KANGAL, M. Olgaç – Selective separation of virgin and post-consumer polymers (PET and PVC) by flotation method. Waste Management. Volume 29, nº6 (2009), p.1807-1813

CAMPOS, António Rodrigues, LUZ, Adão Benvindo da, CARVALHO, Eduardo Augusto de – **Separação em meio denso**. Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia, 2004. Disponível em <http://www.cetem.gov.br/>. Consultado em Julho/2013

CARVALHO, M. Teresa, FERREIRA, Célia, PORTELA, Antía, SANTOS, João Tiago – Application of fluidization to separate packaging waste plastics. Waste Management. Volume 29, nº3 (2009), p.1138-1143

CARVALHO, M. Teresa, FERREIRA, Célia, SANTOS, Liliana R., PAIVA, M. Conceição – Optimization of froth flotation procedure for poly(ethylene terephthalate) recycling industry. Polymer Engineering and Science. (2012), p.157-164

CARVALHO, Marta Ferreira – Avaliação da situação nacional em matéria de REEE. Dissertação para obtenção do grau de mestre em Engenharia do Ambiente. Universidade Nova de Lisboa. (2008) 121pp

CORTEZ, L., DURÃO, Fernando – **Análises densitárias**. IST-Laboratório de mineralurgia e planeamento. Lisboa (1982)

DL 178/2006

DL 289/2004

FRAUNHOLCZ, Norbert – **Plastics Flotation**. Hungria: Eburon P&L, 1997. ISBN: 90-5651-046-0

Instituto do PVC – Disponível em <http://www.institutodopvc.org>. Consultado pela última vez em Outubro/2013

IZUMI, S. – Flotation method for separation of mixture of plastics. US Patent nº 3 926 790

JODY, B. J., ARMAN, Bayram, KARVELAS, Dimitrios E., JOSEPH, P. Jr., DANIELS, Edward J. – Method for the separation of high impact polystyrene (HIPS) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) plastics. US Patent nº 5 653 867

JORDAN, C. E., HOOD, G. D., SUSKO, F. J., SCHEINER B. J. – **Elutriation-flotation for recycling of plastics from municipal solid wastes.** Preprint 92-83. SME Annual Meeting, February, 1992

KANG, Hai-Yong, SCHOENUNG, Julie M. – Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options. Resources, Conservation and Recycling. Volume 45 (2005), p.368-400

KOBLER R.W. – Polyvinyl chloride-polyethylene terephthalate separation. US Patent nº 5 399 433, 1995

LAZAREVIC, David, AOUSTIN, Emmanuelle, BUCLET, Nicolas, BRANDT, Nils – Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in life cycle perspective. Resources, Conservation and Recycling. Volume 55 (2010), p.246-259

LE GUERN, C., CONIL, P., HOUOT, R. – Role of calcium ions in the mechanism of action of a lignosulphonate used to modify the wettability of plastics for their separation by flotation. Minerals Engineering. Volume 13, nº1 (2000), p.53-63

LIPOR – **Guia para uma gestão sustentável dos resíduos: edição para autarcas.** Disponível em <http://www.lipor.pt/>. Consultado em Julho/2013

LUIZIO, Mónica Amaral – Monitorização e controlo dos fluxos de materiais resultantes do tratamento de REEE, no âmbito da actividade de uma Entidade Gestora. Dissertação para obtenção do grau de mestre em Engenharia do Ambiente. Instituto Superior Técnico. (2009) 98pp

MARTINHO, Graça, PIRES, Ana, SARAIVA, Luanha, RIBEIRO, Rita – Composition of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) by direct sampling. Waste Management. Volume 32 (2012). P.1213-1217

PACHECO, Elen, RONCHETTI, Luiza M., MASANET, Eric – An overview of plastic recycling in Rio de Janeiro. Resources, Conservation and Recycling. Volume 60 (2012), p. 140-146

PlasticsEurope. **Plastics – the Facts 2012. An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011.** Disponível em <http://www.plasticseurope.org/>. Consultado em Julho/2013

Plastval – Valorização de resíduos, S.A. – Disponível em [www.plastval.pt](http://www.plastval.pt). Consultado pela última vez em Outubro/2013.

PONGTABODEE, Sangobtip, KUNACHITPIMOL, Napatr, DAMRONGLERD, Domsak – Combination of three-stage sink-float method and selective flotation technique for separation of mixed post-consumer plastic waste. Waste Management. Volume 28 (2008), p.475-483

QUINTELA, António de Carvalho – **Hidráulica**. 10.ª Edição. Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. ISBN: 978-972-31-0775-3

RODRIGUES, Angela Cassia – Impactos socioambientais dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos: estudo da cadeia pós consumo no Brasil. Dissertação para obtenção do grau de mestre em Engenharia de produção. Universidade Metodista de Piracicaba. (2007) 303pp

SANTOS, Liliana R. N. – Avaliação da eficiência da separação de plásticos de resíduos sólidos urbano por métodos de dissolução selectiva. Dissertação para obtenção do grau de mestre em Processamento e Caracterização de materiais. Universidade do Minho. (2009) 113pp

SHENT, Huiting, PUGH, R. J., FORSSBERG, E. – A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics. Resources, Conservation and Recycling. Volume 25 (1999), p.85-109

SHOJAI-SADAR, Mehdi, BAKHSHANDEH, Gholam-Reza – Recycling of PVC wastes. Polymer Degradation and Stability. Volume 96 (2011), p. 404-415

SHIBATA, MATSUMOTO, S., YAMAMOTO, H., KUSAKA, F., PRADIP – Flotation separation of plastics using selective depressants. International Journal of Mineral Processing. Volume 48 (1996), p.127-134

TAKOUNGSAKDAKUN, Thongchai, PONGSTABODEE, Sangobtip – Separation of mixed post-consumer PET-POM-PVC plastic waste using selective flotation. Separation and Purification Technology. Volume 54 (2007), p.248-252

Textos científicos – ABS. Disponível em [www.textoscientificos.com/polimeros/abs](http://www.textoscientificos.com/polimeros/abs). Consultado pela última vez em Outubro/2013

WILLS, Barry A. – **Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery**. 7ª edição. Reino Unido: Butterworth-Heinemann, 2006. ISBN: 978-0-7506-4450-1

WRAP – Compositional Analysis of Kerbside Collected Small WEEE final report (WRAP Project MDD009). Report prepared by Axion Consulting, 2009

WRAP – Separation of mixed WEEE plastics final report (WRAP Project MDD018 and MDD023). Report prepared by Axion Consulting, 2009

WRAP – Demonstration of recycled content in electrical products summary report (WRAP Project MDD012). 2010


WRAP – Environmental benefits of recycling – 2010 update. Final Report (WRAP Project SAP097). 2010

Yarar B. - **Investigation of recovery of cellulose from difficult to process sources, using surface chemical principles**. Proceedings of the Fourth Recycling World Congress, New Orleans, LA, 1982.

# **ANEXOS**

## ANEXO I – INVENTÁRIO DAS AMOSTRAS

Tabela 17 – Sumarização da proveniência de cada polímero amostrado.

Polímero	Proveniência	Imagem
PS <sub>Cl</sub>	Parte frontal de leitores	
PS <sub>Sl</sub>	Impressoras	
ABS	Aspiradores	
SAN	Copos de liquidificadores	
PVC	Frisos de frigoríficos	
PP	Recipientes água das máquinas de café	
POM	Rodas dentadas	
PA6	Pés de impressoras	



## ANEXO II – VELOCIDADES MÉDIAS DO LÍQUIDO NA ELUTRIAÇÃO

Tabela 18 – Cálculo da velocidade média do líquido para alguns caudais.

Caudal alimentação		Caudal Hidráulico		Velocidade média do líquido (m/s)
l/h	m <sup>3</sup> /s	l/h	m <sup>3</sup> /s	
30	8,33 x10 <sup>-6</sup>	100	2,77 x10 <sup>-5</sup>	56,63 x10 <sup>-4</sup>
		500	1,39 x10 <sup>-4</sup>	23,00 x10 <sup>-3</sup>
		600	1,67 x10 <sup>-4</sup>	36,20 x10 <sup>-3</sup>
		700	1,94 x10 <sup>-4</sup>	40,61 x10 <sup>-3</sup>
		800	2,22 x10 <sup>-4</sup>	45,01 x10 <sup>-3</sup>
		900	2,50 x10 <sup>-4</sup>	49,41 x10 <sup>-3</sup>
		1000	2,78 x10 <sup>-4</sup>	53,65 x10 <sup>-3</sup>
		1100	3,06 x10 <sup>-4</sup>	58,05 x10 <sup>-3</sup>
		1200	3,33 x10 <sup>-4</sup>	62,45 x10 <sup>-3</sup>
		1300	3,61 x10 <sup>-4</sup>	56,74 x10 <sup>-3</sup>
		1400	3,89 x10 <sup>-4</sup>	61,14 x10 <sup>-3</sup>
		1500	4,17 x10 <sup>-4</sup>	66,85 x10 <sup>-3</sup>
		1600	4,44 x10 <sup>-4</sup>	71,10 x10 <sup>-3</sup>
		2000	5,55 x10 <sup>-4</sup>	88,55 x10 <sup>-3</sup>
2500	6,94 x10 <sup>-4</sup>	11,04 x10 <sup>-2</sup>		

## ANEXO III – RESULTADOS DA FASE PREPARATÓRIA DA ELUTRIAÇÃO: MISTURAS BINÁRIAS

Foram elaboradas tabelas referentes aos resultados dos estudos de separação das misturas binárias pela técnica de elutriação. Os resultados são apresentados de forma qualitativa dado a grande quantidade de ensaios efetuados, apresentando-se resultados quantitativos para os melhores ensaios.

Nas tabelas, os resultados são qualitativos apresentados da seguinte maneira:

- --- = Quantidade de material nula ou insignificante;
- + = Quantidade pouco significativa de material;
- ++ = Quantidade significativa de material;
- +++ = Quantidade total do material da alimentação.

Tabela 19 – Estudo da separação da mistura binária PVC+POM. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado		% Rec Transbordo	
	PVC	POM	PVC	POM	PVC	POM
1500	++	++	++	++		
2000	++	++	++	++	42,92	36,14
2200	++	++	++	++		
2400	++	++	++	++		
2500	+++	+++	---	---		

Tabela 20 – Estudo da separação da mistura binária PVC+PS<sub>Cf</sub>. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado		% Rec Transbordo	
	PVC	PS <sub>Cf</sub>	PVC	PS <sub>Cf</sub>	PVC	PS <sub>Cf</sub>
1100	---	---	+++	+++		
1200	---	---	+++	+++		
1500	+	++	++	+	25,79	72,55
1700	++	+	+	++	67,85	15,14
2000	+	++	++	+	23,12	83,23
2200	+	++	++	+		
2300	++	++	+	+		
2500	+++	+++	---	---		

Tabela 21 – Estudo da separação da mistura binária PVC+PA6. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado		% Rec Transbordo	
	PVC	PA6	PVC	PA6	PVC	PA6
1000	---	++	+++	++		
1200	---	+++	+++	---	2,96	93,62

Tabela 22 – Estudo da separação da mistura binária PVC+PS<sub>Sf</sub>. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado		% Rec Transbordo	
	PVC	PS <sub>Sf</sub>	PVC	PS <sub>Sf</sub>	PVC	PS <sub>Sf</sub>
500	---	++	+++	+		
600	---	++	+++	++	0,035	73,38
700	---	++	+++	+	0,35	84,98

Tabela 23 - Estudo da separação da mistura binária PVC+SAN. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado		% Rec Transbordo	
	PVC	SAN	PVC	SAN	PVC	SAN
900	---	+++	+++	---	3,43	92,20

Tabela 24 – Estudo da separação da mistura binária PVC+ABS. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado		% Rec Transbordo	
	PVC	ABS	PVC	ABS	PVC	ABS
500	---	++	+++	+		
600	---	++	+++	+		
700	---	+++	+++	---	0	100

Tabela 25 - Estudo da separação da mistura binária POM+PS<sub>Cl</sub>. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado		% Rec Transbordo	
	POM	PS <sub>Cl</sub>	POM	PS <sub>Cl</sub>	POM	PS <sub>Cl</sub>
1300	---	++	+++	+		
1500	+	++	++	+	12,10	63,75
1600	+	++	++	+	24,05	74,69
1700	+	++	++	+		
1800	+	++	++	+	27,66	81,35
2000	+++	+++	---	---		

Tabela 26 – Estudo da separação da mistura binária POM+PA6. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado		% Rec Transbordo	
	POM	PA6	POM	PA6	POM	PA6
1200	---	++	+++	+	3,22	89,06

Tabela 27 – Estudo da separação da mistura binária POM+SAN. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado		% Rec Transbordo	
	POM	SAN	POM	SAN	POM	SAN
900	---	+++	+++	---	0	100

Tabela 28 – Estudo da separação da mistura binária POM+ABS. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado		% Rec Transbordo	
	POM	ABS	POM	ABS	POM	ABS
500	---	++	+++	+		
600	---	++	+++	+		
700	---	+++	+++	---	0	100

Tabela 29 – Estudo da separação da mistura binária PS<sub>Cf</sub>+PA6. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado		% Rec Transbordo	
	PA6	PS <sub>Cf</sub>	PA6	PS <sub>Cf</sub>	PA6	PS <sub>Cf</sub>
700	---	+	+++	+++		
900	---	+	+++	+++		
1000	++	++	+	++		
1600	+++	++	---	++	100	74,3

Tabela 30 – Estudo da separação da mistura binária PS<sub>Cf</sub>+SAN. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado		% Rec Transbordo	
	SAN	PS <sub>Cf</sub>	SAN	PS <sub>Cf</sub>	SAN	PS <sub>Cf</sub>
700	++	---	---	+++		
800	++	---	---	+++		
900	+++	---	---	+++	100	0

Tabela 31 – Estudo da separação da mistura binária PS<sub>Cf</sub>+ABS. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado		% Rec Transbordo	
	PS <sub>Cf</sub>	ABS	PS <sub>Cf</sub>	ABS	PS <sub>Cf</sub>	ABS
600	---	+++	+++	+		
700	---	+++	+++	---	0	100

Tabela 32 – Estudo da separação da mistura binária PA6+SAN. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Flutuado		Afundado		% Rec Transbordo	
	PA6	SAN	PA6	SAN	PA6	SAN
100	---	---	+++	+++		
400	---	---	+++	+++		
600	---	---	+++	+++		
700	---	---	+++	+++		
800	+	++	++	+	22,09	71,85
900	-	+++	+++	---	0	100

Tabela 33 – Estudo da separação da mistura binária PA6+ABS. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado		% Rec Transbordo	
	PA6	ABS	PA6	ABS	PA6	ABS
600	---	---	+++	+++		
700	---	++	+++	+		
800	---	+++	+++	---	0	100

Tabela 34 – Estudo da separação da mistura binária SAN+PS<sub>Sf</sub>. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado	
	SAN	PS <sub>Sf</sub>	SAN	PS <sub>Sf</sub>
400	++	++	++	++
500	---	++	+++	+
600	+	++	++	+

Tabela 35 - Estudo da separação da mistura binária SAN+ABS. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado	
	SAN	ABS	SAN	ABS
400	---	---	+++	+++
700	+	+++	++	+
800	++	+++	++	---
900	++	+++	++	---

Tabela 36 - Estudo da separação da mistura binária ABS+PS<sub>Sf</sub>. Resultados qualitativos da recuperação de cada espécie de polímero no produto do transbordo, resultados quantitativos da recuperação de cada uma das espécies no produto dos melhores resultados.

Q <sub>H</sub> (l/h)	Transbordo		Afundado		% Rec Transbordo	
	PS <sub>Sf</sub>	ABS	PS <sub>Sf</sub>	ABS	PS <sub>Sf</sub>	ABS
600	++	++	+	+		
700	---	+++	+++	---	0	100

## **ANEXO IV – PROCEDIMENTO PARA LAVAGEM CÁUSTICA**

1. Colocar a amostra num copo com 400ml de água;
2. Aquecer, num agitador magnético com placa de aquecimento, até aos 90°C;
3. Introduzir 15g de NaOH sólido no sistema água + sólidos;
4. Esperar 20 minutos;
5. Passar a amostra por água limpa antes de introduzi-la na célula de flutuação (a fim de não alterar o valor do pH do ensaio).

Nota: Mistura em constante agitação magnética durante o processo.