

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**RECICLAGEM DO POLI (CLORETO DE VINILA) - PVC:
desafios e oportunidades**

LAÍS BERTOLINO DE CARVALHO LANÇA

SÃO CARLOS -SP
2024

RECICLAGEM DO POLI (CLORETO DE VINILA) - PVC: desafios e oportunidades

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

São Carlos - SP
2024



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Lais Bertolino de Carvalho Lanca

RA: 744398

TÍTULO: Reciclagem do poli(cloreto de vinila) - PVC: desafios e oportunidades

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

CO-ORIENTADOR(A):


DATA/HORÁRIO: 02/02/2024, 13h40

BANCA – NOTAS:


	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio	9,0	9,0
Prof. Dr. Juliano Marini	9,0	9,0
Média	9,0	9,0

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

Documento assinado digitalmente
 **CARLOS HENRIQUE SCURACCHIO**
Data: 15/02/2024 08:48:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Juliano Marini

Documento assinado digitalmente
 **JULIANO MARINI**
Data: 15/02/2024 08:55:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Edivânia e Edson, e às minhas irmãs, Bárbara e Fernanda, que foram essenciais e me apoiaram em todos os momentos da graduação.

AGRADECIMENTO

À minha família, Edivânia, Edson, Bárbara e Fernanda que não mediram esforços para proporcionar apoio, e mesmo longe se fizeram presentes. Eles são fonte de inspiração, dedicação e resiliência, e eu não teria chegado aqui sem eles.

Aos meus amigos, que estiveram comigo em todos os momentos, bons e ruins, proporcionando também uma rede de apoio e uma família em São Carlos. Em especial à Cíntia, Lívia, Otávios, Gustavo e meu companheiro João Pedro, que me ajudaram tanto dentro, quanto fora da faculdade.

Ao DEMa, Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, por todo apoio aos estudantes e incentivo ao estudo, à pesquisa, e aos projetos de extensão. Gostaria de agradecer também aos projetos de extensão que participei e todas as pessoas que estiveram comigo nestas passagens. Materiais Jr, Semana Acadêmica da Engenharia de Materiais, XX CECEMM São Carlos e, em especial, ao meu querido Centrinho, Centro Acadêmico da Engenharia de Materiais.

Ao Professor Dr. Carlos Scuracchio, que sempre foi um professor exemplar e gentilmente aceitou a proposta de ser meu orientador nesta etapa final da graduação. Obrigada por todo apoio e conhecimento compartilhado, não só durante o trabalho de conclusão de curso, mas em todas as aulas, palestras e contatos.

Por fim, a todos aqueles que mesmo não citados aqui, impactaram de alguma maneira este período da graduação. Aos gestores dos estágios que passei, em especial à Ghaya que me apoiou e promoveu todos os recursos para que fosse possível passar por esse desafio de escrita do TCC durante o estágio. E a todos os professores e funcionários da UFSCar que eu tive o prazer de conhecer e ser aluna, sou muito grata por todos os ensinamentos. Com certeza todos fizeram parte da pessoa que sou hoje!

RESUMO

O crescente número do consumo mundial de materiais plásticos, e conseqüente crescente geração de resíduos, tem aumentado o foco na evolução da economia circular e da gestão sustentável de resíduos. O descarte inadequado de resíduos poliméricos no meio ambiente tem causado conseqüências prejudiciais, uma vez que, ao serem depositados na natureza, têm o potencial de se converter em microplásticos poluentes e tóxicos. O Poli (cloreto de vinila) (PVC) destaca-se pela sua versatilidade, boas propriedades, e ampla aplicação (construção civil, saúde, embalagens), sendo um dos polímeros mais consumidos atualmente. Neste cenário, há um grande interesse no desenvolvimento da reciclagem de resinas de PVC, expandindo o reaproveitamento de resíduos pós consumo e preservando recursos naturais. No entanto, hoje a produção de resinas recicladas de PVC ainda é pequena quando comparada a outras classes de polímeros. Por isso, o presente trabalho visa identificar os desafios enfrentados hoje para a reciclagem do PVC e quais são as oportunidades para avanço desta técnica. Foi realizada uma revisão bibliográfica sobre estudos das áreas de ciência e engenharia de materiais e sustentabilidade e analisou-se diferentes experimentos para comparar teoria e prática. Foram determinados quatro principais desafios: separação de resíduos; estabilidade térmica do PVC; impacto nas propriedades mecânicas; e impacto no processamento. Foram discutidas, então, as oportunidades relacionadas a esses quatro desafios, que estão baseadas na inovação e uso de novas tecnologias para escolha de estabilizadores e técnicas de separação mais satisfatórios, novas rotas de polimerização e conversão química do PVC, descontaminação de resíduos, e conscientização da comunidade sobre o descarte correto de resíduos plásticos. Fatores econômicos, sociais e ambientais também foram levados em conta.

Palavras-chave: Poli (cloreto de vinila). PVC. Reciclagem. Degradação. Resíduos.. Estabilidade Térmica. Propriedades. Separação.

ABSTRACT

The increasing global consumption of plastic materials and the consequent rise in waste generation have heightened the focus on the evolution of the circular economy and sustainable waste management. The improper disposal of polymeric waste in the environment has led to harmful consequences, as when deposited in nature, it has the potential to transform into polluting and toxic microplastics. Poly(vinyl chloride) (PVC) stands out for its versatility, favorable properties, and widespread applications (construction, healthcare, packaging), making it one of the most consumed polymers today. In this context, there is significant interest in developing the recycling of PVC resins, expanding the reuse of post-consumer waste and preserving natural resources. However, the production of recycled PVC resins is currently limited compared to other polymer classes. Therefore, this study aims to identify the challenges faced in PVC recycling today and explore the opportunities for advancing this technique. A literature review was conducted in the fields of materials science, engineering, and sustainability, analyzing various experiments to compare theory with practice. Four main challenges were identified: waste separation, PVC thermal stability, impact on mechanical properties, and processing effects. The opportunities associated with these challenges were then discussed, focusing on innovation and the use of new technologies for selecting more satisfactory stabilizers and separation techniques, new routes for PVC polymerization and chemical conversion, waste decontamination, community awareness regarding proper plastic waste disposal. The economical, social, and environmental aspects are also considered..

Keyword: Poli (vinyl chloride). PVC. Recycling. Degradation. Waste. Challenges. Opportunities.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação estrutural do PVC	4
Figura 2 - a) reação iniciada com o monômero cloreto de vinila + iniciadores, e propagação a partir do radical intermediário b) formação do PVC.	5
Figura 5 - Representação da estrutura básica da partícula de PVC obtida por polimerização em suspensão.	6
Figura 6 - Diagrama da linha de extrusão de uma extrusora comum de rosca simples e seus principais componentes.	10
Figura 7 - Mecanismo de desidrocloração do PVC.	12
Figura 8 - Etapas do processo de reciclagem de materiais plásticos.	15
Gráfico 9 - Índice de reciclagem mecânica pós consumo do PVC no Brasil.	19
Figura 10 - Diagrama esquemático da reciclagem de perfis de janela de PVC.	21
Figura 11 - Espectro LIBS típico de plástico tipo PVC analisado por Gondal e Siddiqui.	25
Figura 12 - Curva de calibração das relações de intensidade de sinal de C2/C1.	26
Figura 13 - Desidrocloração do PVC a 180°C sob nitrogênio.	27
Figura 14 - Comparação do alongamento na ruptura do U-PVC virgem estabilizado com chumbo a repetidos ciclos de extrusão.	28
Figura 15 - Comparação do alongamento na ruptura do U-PVC virgem estabilizado com Cálcio/Zinco a repetidos ciclos de extrusão.	28
Figura 16 - Comparação do alongamento na ruptura do U-PVC estabilizado com chumbo a repetidos ciclos de extrusão de perfil de janela.	29
Figura 17 - Comparação de resistência à tração do U-PVC estabilizado com chumbo a repetidos ciclos de extrusão de perfil de janela.	29
Figura 18 - Superfície de fratura por tração de floco reciclado, mostrando fratura frágil iniciada a partir de uma partícula de impureza.	30
Figura 19 - Índice de carbonila determinado a partir de espectros IR plotados em relação ao número de reciclagens para os três graus de PVC estudados.	31
Figura 20 - Número de ciclos de reciclagem antes da degradação total dos flocos de	

garrafa em relação à quantidade de novos flocos adicionados em cada ciclo. 32

Figura 21 - (a) Perda de massa e (b) HCl produzido pela degradação do PVC e PVC
misturado fisicamente com Al_2O_3 e Pd/ Al_2O_3 em fluxo controlado. 34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais aditivos utilizados e seus efeitos nas formulações de PVC.	8
Tabela 2 - Relação entre as técnicas de processamento possíveis e respectivos produtos obtidos.	9
Tabela 3 - Métodos de reciclagem química e respectivos produtos obtidos.	22

LISTA DE SIGLAS

ABIPlast - Associação Brasileira da Indústria do Plástico

PVC - Poli (cloreto de vinila)

ONU - Organização das Nações Unidas)

MVC - Monômero Cloreto de Vinila

UV - Ultravioleta

GPC - Cromatografia por Permeação em Gel

PP - Polipropileno

PE - Polietileno

LIBS - Espectroscopia de Emissão Induzida por Laser

PET - Poli (tereftalato de etileno)

PS - Poliestireno

U-PVC - Poli (cloreto de vinila) não plastificado

IR - Infravermelho

PEVs - Pontos de Entrega Voluntários

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 HISTÓRICO	3
2.2 POLI (CLORETO DE VINILA)	4
2.3 PROCESSAMENTO	7
2.3.1 Extrusão	9
2.4 DEGRADAÇÃO	11
2.4.1 Degradação térmica	11
2.4.2 Degradação mecânica e termo-mecânica	12
2.4.3 Degradação fotoquímica	13
2.5 RECICLAGEM	13
2.5.1 Reciclagem mecânica	14
2.5.2 Reciclagem química	17
2.5.3 Reciclagem energética	18
2.5.4 Reciclagem do PVC	18
2.5.4.1 Caracterização dos resíduos sólidos	19
2.5.4.2 Reciclagem mecânica do PVC	20
2.5.4.3 Reciclagem química do PVC	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Tipo de estudo	23
3.2 Metodologia	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 Separação dos resíduos	24
4.2 Estabilidade térmica	26
4.3 Impacto nas propriedades mecânicas	27
4.4 Impacto no processamento	31
4.5 Oportunidades e novas tecnologias	32
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
REFERÊNCIAS	37

1. INTRODUÇÃO

A utilização de plásticos no Brasil e no mundo vem crescendo ano a ano. Segundo a ABIPlast (Associação Brasileira da Indústria do Plástico), em 2021 a produção global de plásticos foi de mais de 390 milhões de toneladas, sendo o Brasil responsável por cerca de 2% dessa produção [1]. Junto à produção de plásticos, vem a geração de resíduos provenientes destes materiais. De acordo com o Índice de Fabricantes de Resíduos Plásticos, compilado pela Mindereroo Foundation, foram gerados 139 milhões de toneladas métricas de resíduos plásticos de uso único em 2021 [2].

Entre os diversos tipos de plásticos, o poli (cloreto de vinila), PVC, destaca-se pela sua versatilidade e ampla aplicação em setores como construção civil, saúde, e embalagens, estando no ranking dos 5 polímeros mais consumidos no Brasil [1]. O aumento na produção de resíduos de PVC, aliado à sua natureza não biodegradável e ao teor significativo de cloro, impõe a necessidade de estratégias eficientes para a gestão sustentável destes resíduos.

Em 2023, a ONU (Organização das Nações Unidas) publicou um relatório que afirma que acelerar o mercado de reciclagem de plásticos, garantindo que a prática se torne mais estável e lucrativa, poderia reduzir a quantidade de poluição plástica em mais de 20% até 2040 [3]. Diante deste cenário, a reciclagem do PVC emerge não apenas como um desafio ambiental, mas também como uma oportunidade para a inovação e o desenvolvimento sustentável.

O PVC é um material 100% reciclável, porém, segundo dados coletados em 2021, a reciclagem mecânica deste polímero corresponde a apenas 2% da produção total de resinas recicladas pós consumo no Brasil [1]. Sendo assim, indaga-se: quais são os desafios para a reciclagem deste material? E quais são as oportunidades relacionadas a estes desafios?

Então, o objetivo geral da presente pesquisa é avaliar o processo de reciclagem do PVC em todas as etapas, analisar possíveis desafios e dificuldades enfrentadas hoje, e discutir novas tecnologias e inovações que estão surgindo para que a prática se torne mais comum e facilitada do que é atualmente.

Para tanto, foram delineados os seguintes objetivos específicos: descrever as principais características dos processos de reciclagem de PVC comumente utilizados hoje; analisar quais são os desafios presentes nas técnicas; e identificar

as oportunidades e evoluções que podem viabilizar um aumento na produção de resinas de PVC recicladas.

Parte-se da hipótese de que ainda há desafios e oportunidades na reciclagem do PVC, visto que a produção de resinas recicladas ainda é baixa quando comparada a outros polímeros, além de envolver diversas etapas e áreas (desde o descarte e políticas públicas de coleta seletiva, até experimentos feitos em laboratório para analisar propriedades de resinas recicladas), o que pode dificultar o controle do processo. Em adição a isso, o mercado de resinas recicladas é relativamente novo, o que abre margem para inovação e uso de novas tecnologias.

O seguinte trabalho também procura ser um incentivo para futuros estudos na área de engenharia de materiais e sustentabilidade, que podem ser formas de validar experimentalmente o potencial de reciclagem do PVC em maiores escalas e para diferentes aplicações.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 HISTÓRICO

As resinas de poli(cloreto de vinila) (PVC) têm uma rica história que remonta ao século XIX. O monômero cloreto de vinila (MVC) foi inicialmente descoberto em 1835 por Justus von Liebig, uma substância gasosa à temperatura ambiente e com propriedades intrigantes. Liebig fez essa descoberta por meio da reação do dicloroetileno com hidróxido de potássio em solução alcoólica. Posteriormente, um de seus alunos, Victor Regnault, observou a formação de um pó branco quando o cloreto de vinila foi exposto à luz solar, levando à especulação de que poderia ser poli(cloreto de vinila), embora estudos posteriores tenham revelado que se tratava, na verdade, de poli(cloreto de vinilideno). [4,5]

A verdadeira polimerização do MVC e a obtenção do PVC foram registradas em 1872 por Eugen Baumann. Ele descreveu a transformação do cloreto de vinila, induzida pela luz, em um sólido branco e identificou suas propriedades, que coincidiam com as características do PVC [5]. No entanto, foi apenas em 1912 que Fritz Klatte, na Alemanha, desenvolveu métodos mais práticos e econômicos para a produção em larga escala de PVC, utilizando a rota do acetileno e a polimerização por suspensão. [4]

O PVC ganhou destaque durante a Segunda Guerra Mundial, com a crescente demanda por materiais plásticos. Nesse período, W. Semon, pesquisador da B. F. Goodrich, introduziu plastificantes no PVC, como tricresil fosfato e dibutil ftalato, tornando o polímero flexível e elastomérico. Esse avanço foi fundamental, especialmente para revestir fios e cabos elétricos, substituindo a borracha - em crise na época. [4]

Ao longo das décadas seguintes, a indústria do PVC passou por desenvolvimentos tecnológicos contínuos, melhorando os processos de fabricação e superando desafios, como a baixa estabilidade ao calor. No entanto, preocupações ambientais surgiram devido à liberação de cloro e outros produtos tóxicos durante a produção e descarte do PVC.

A produção comercial do PVC começou nos Estados Unidos nos anos 20, na Alemanha nos anos 30 e no Reino Unido nos anos 40. No Brasil, a produção comercial teve início em 1954, resultado da parceria entre a B. F. Goodrich e as Indústrias Químicas Matarazzo [4]. Atualmente, o PVC é um dos plásticos mais consumidos globalmente, com uma demanda mundial significativa. No Brasil,

segundo o Instituto Brasileiro de PVC, o consumo aparente do polímero em 2022 foi de aproximadamente 1,024 milhões de toneladas, frente a uma capacidade produtiva de 1,009 milhões de toneladas/ano [6].

Esforços contínuos são direcionados para tornar a produção e o uso do PVC mais sustentáveis, incluindo o desenvolvimento de métodos *eco-friendly* e iniciativas de reciclagem, destacando a importância da inovação e responsabilidade ambiental na indústria de plásticos.

2.2 POLI (CLORETO DE VINILA)

O PVC é um termoplástico não biodegradável, considerado amorfo e com baixa cristalinidade (a qual pode variar de acordo com as condições de polimerização). Por possuir um monômero com átomo de cloro em sua estrutura (Figura 1), pertence à classe de polímeros clorados, os quais são caracterizados por boas propriedades mecânicas (a polaridade do átomo de cloro gera altas forças intermoleculares) e resistência à propagação de chamas [7]. Seu alto consumo mundial pode ser explicado por ser um plástico extremamente versátil, podendo ser utilizado em diversas aplicações como tubos, conexões, isolamentos de fios, filmes, calçados, brinquedos, acessórios hospitalares, etc.

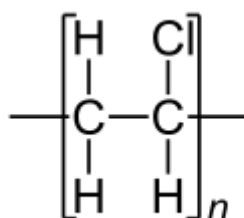


Figura 1 - Representação estrutural do PVC

Um dos mecanismos de síntese mais utilizados comercialmente e aplicável a todos os monômeros vinílicos, e, portanto, ao MVC, é a polimerização em cadeia, via radicais livres. Este tipo de polimerização é baseado na formação de uma cadeia polimérica completa a partir da instabilização da dupla ligação do monômero e sua sucessiva reação com outras ligações duplas de outras moléculas de monômero (CANEVAROLO, 2013, p.110). O processo ocorre em três etapas principais: iniciação, propagação e término.

Na iniciação da polimerização do MVC, o aumento da temperatura causa a

decomposição do iniciador. As espécies altamente energéticas geradas por este aquecimento, então, interagem com a dupla ligação presente no monômero. Durante a propagação, há a transferência sucessiva do radical monomérico formado para outras moléculas de monômero, e conseqüentemente formam-se os macro-radicais. A terminação então, é caracterizada pela estabilização dos macro-radicais. Esta etapa pode ser feita pelo desproporcionamento (formação de duas macromoléculas) ou combinação (formação de uma macromolécula) [4]. A Figura 2 ilustra como ocorre a polimerização do cloreto de vinila via radicais livres.

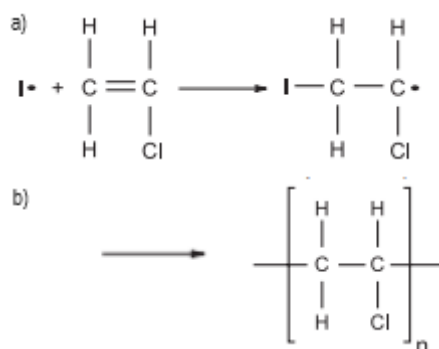


Figura 2 - a) reação iniciada com o monômero cloreto de vinila + iniciadores, e propagação a partir do radical intermediário b) formação do PVC. Adaptado [4].

Atualmente, a produção do PVC é feita majoritariamente pelo método de polimerização em suspensão (aproximadamente 80% de todo PVC produzido), enquanto a polimerização em emulsão e micro-suspensão correspondem a aproximadamente 10 a 15% da produção. Há também um uso menos significativo da polimerização em massa e polimerização em solução [4][9].

Resumidamente, a polimerização em suspensão é análoga a uma polimerização em massa conduzida em gotículas de monômeros suspensas em um meio aquoso. Neste processo, haverá um sistema heterogêneo: uma solução aquosa; e uma fase orgânica insolúvel em água. A reação acontece na fase orgânica (monômero), onde o iniciador será solúvel. O iniciador e o monômero são dispersos na fase aquosa contínua e há agitação vigorosa e adição de agentes de dispersão para garantir que as partículas mantenham-se em suspensão durante a polimerização (e conseqüentemente facilitar a remoção de calor e diminuição da viscosidade). Os agentes de suspensão, ou estabilizantes, vão evitar que haja quebra e coalescência das gotas monoméricas durante a reação, sendo peças

importantes para o processo. [9][10]

No caso da produção do PVC, então, o MVC é disperso em gotículas (diâmetro entre 30 e 150 μm) numa fase aquosa contínua a partir de agitação e agentes de dispersão. Utiliza-se um iniciador solúvel no MVC para que a polimerização ocorra dentro das gotas em suspensão (via radicais livres) [4].

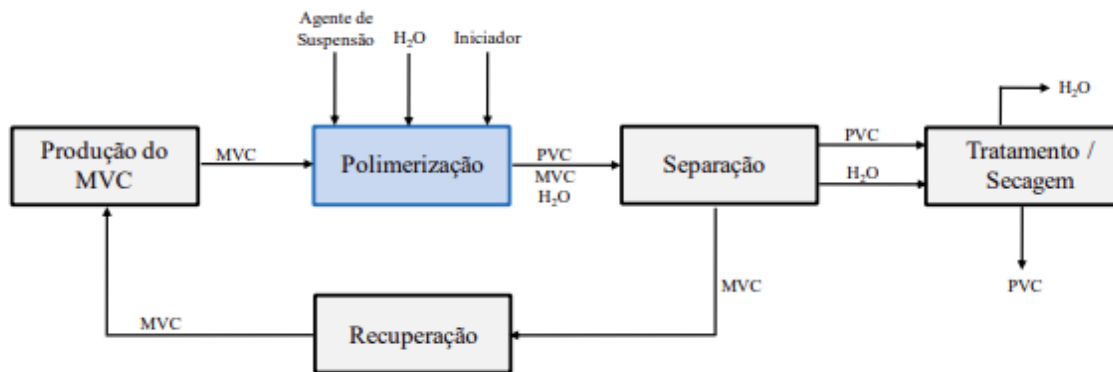


Figura 3 - Diagrama esquemático das principais etapas da produção de PVC [10].

As resinas de PVC obtidas por esta técnica de polimerização consistem em partículas com diâmetro entre 50-200 μm , as quais são formadas por aglomerados de partículas primárias (diâmetro aproximado de 1 μm) e vazios entre os aglomerados. Estes vazios são responsáveis por proporcionar a porosidade característica destas resinas, possibilitando a incorporação de aditivos no PVC [4] [11].

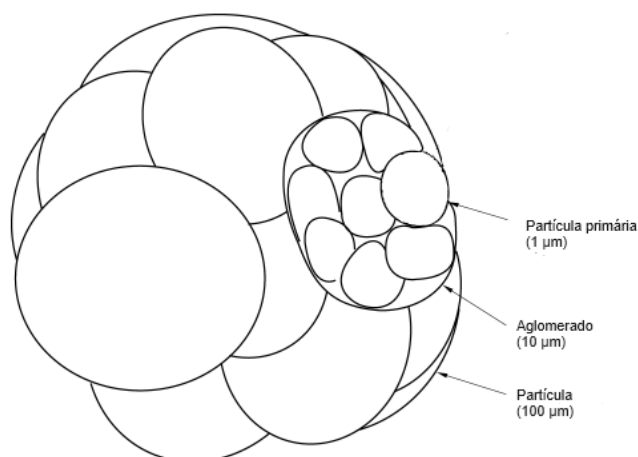


Figura 5 - Representação da estrutura básica da partícula de PVC obtida por polimerização em suspensão. Adaptado [11].

A versatilidade do PVC é resultado de dois fatores principais: a necessidade de formulação da resina com incorporação de aditivos; e sua adequação a diversos processos de moldagem diferentes (extrusão, injeção, calandragem, etc.). A incorporação de aditivos possibilita que as características do PVC possam ser alteradas numa ampla gama de variedades de acordo com as necessidades da aplicação final, e a presença do cloro em sua estrutura aumenta a afinidade do polímero, possibilitando mistura com os mais diversos tipos de aditivos [4]. Sendo assim, sua aplicação vai desde tubos rígidos até laminados flexíveis, onde o volume de plastificantes ditará a flexibilidade do termoplástico.

Por conta de suas boas propriedades mecânicas, químicas e térmicas, o PVC é considerado um material de aplicações de longo ciclo de vida (mais de 20 anos antes do descarte). Essa durabilidade torna o PVC uma escolha atraente em setores onde a resistência e a longevidade são essenciais, como na construção civil [4].

Além do longo ciclo de vida, o PVC também se destaca pela sua viabilidade no processo de reciclagem. A versatilidade desse plástico não só se reflete na sua aplicação, mas também na sua capacidade de ser reciclado e reutilizado. A reciclagem deste polímero pode ser realizada de diversas formas, incluindo processos termomecânicos, energéticos ou químicos. No entanto, é importante destacar que, embora seja possível reciclá-lo, existem desafios associados à sua baixa estabilidade térmica, o que pode resultar na diminuição das propriedades mecânicas e químicas durante o processo de reciclagem [8].

2.3 PROCESSAMENTO

Como já mencionado, uma das principais características da produção do PVC é a versatilidade e ampla gama de aplicações das resinas. Esta versatilidade é possibilitada pelo uso de aditivos que conferem as propriedades necessárias para a determinada aplicação. Entre os aditivos mais frequentemente utilizados, destacam-se os estabilizantes, plastificantes (para compostos flexíveis), modificadores de impacto (para compostos rígidos, em alguns casos), cargas, pigmentos e lubrificantes [12]. A Tabela [1] mostra alguns exemplos dos tipos de aditivos utilizados e os efeitos na formulação do polímero.

Aditivo	Efeito na formulação
Estabilizantes	Inibição das reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes
Plastificantes	Modificação da dureza e da flexibilidade
Modificadores de impacto	Aumento da resistência ao impacto
Cargas	Redução de custos e alteração de propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas
Pigmentos	Modificação da aparência
Lubrificantes	Lubrificação interna e/ou externa, com consequente redução da fricção durante o processamento.

Tabela 1 - Principais aditivos utilizados e seus efeitos nas formulações de PVC. Adaptado [4].

O PVC pode ser processado a partir de diversas técnicas diferentes. O tipo de processamento, as variáveis do processo, aditivos que serão utilizados, aplicação, entre outras, influenciam diretamente no produto final, por isso é de extrema importância entender todos estes parâmetros para definir a técnica adequada. A Tabela 2 relaciona o tipo de processamento comumente utilizado para o produto final obtido.

Técnica de processamento	Produto
Extrusão	Tubos, perfis e chapas rígidos de PVC, perfis e chapas de PVC rígido expandido, filmes, isolamento de fios e cabos elétricos
Injeção	Peças automotivas, componentes médicos, utensílios domésticos

Sopro	Garrafas e recipientes para aplicação em embalagens
Calandragem	Folhas e filmes para revestimentos de pisos, cortinas, embalagens.

Tabela 2 - Relação entre as técnicas de processamento possíveis e respectivos produtos obtidos. Adaptado [4].

A prevalência das técnicas de processamento do PVC pode variar com base nas características específicas do produto final desejado e nas demandas do mercado. No entanto, uma das técnicas mais comuns e amplamente utilizadas é a moldagem por extrusão.

2.3.1 Extrusão

A moldagem por extrusão é uma das mais utilizadas para a produção comercial de PVC, com cerca de 50% dos produtos obtidos por esta técnica.

A extrusão é, basicamente, um processo onde o material é bombeado através de uma matriz até a parte de fora da extrusora, tomando a forma geométrica da saída. A passagem do material é forçada num cilindro aquecido controladamente, a(s) rosca(s) bombeiam o material e geram cisalhamento, homogeneização e plastificação. O perfil da matriz que fica no final da extrusora será responsável pelo formato do produto no término do processo. A Figura 6 demonstra o funcionamento de uma extrusora comum de rosca simples [4] [13].

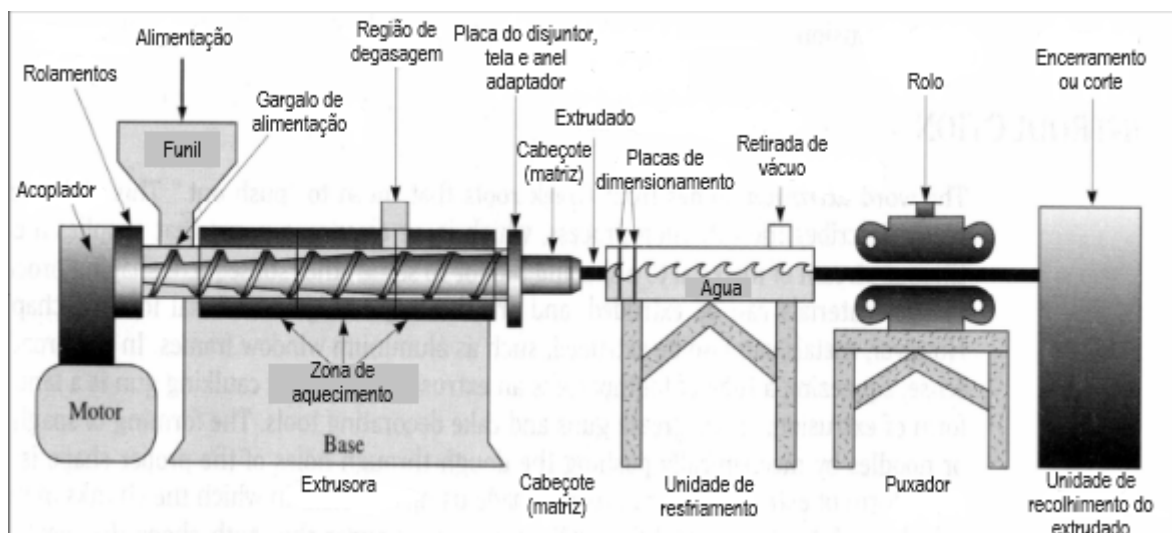


Figura 6 - Diagrama da linha de extrusão de uma extrusora comum de rosca simples e seus principais componentes. Adaptado de [13].

No caso do PVC, por ser um material que tem alta degradação térmica (dependendo da estabilização sofrida), a extrusão deve seguir algumas particularidades para garantir um processo satisfatório e não comprometer a qualidade do produto final. Por conta da limitação térmica citada, normalmente trabalha-se numa temperatura menor que a T_m dos cristalitos de PVC ($\sim 200^\circ\text{C}$), fazendo com que o material possua alta viscosidade durante o processo (condição que pode ser minimizada com o uso de plastificantes ou lubrificantes). Com a alta viscosidade, há uma elevada transformação de energia (atrito interno) em calor, o qual pode iniciar a degradação do material.

O PVC pode ser processado na forma de composto seco, porém deve-se atentar para que o material seja totalmente gelificado antes de chegar na matriz, numa única passagem pela extrusora. Neste caso, utilizando extrusoras de rosca simples, é indicado o uso da rosca com proporção L/D de aproximadamente 25:1 e razão de compressão na faixa de 1,8:1 a 2,2:1. Para compostos de PVC que já entram na extrusora peletizados, a proporção L/D pode ser menor que 22:1, sem prejuízos às propriedades do produto final [14]. No caso da utilização de extrusoras de rosca dupla, a razão L/D pode ser menor devido à melhor capacidade de transferência de energia. Por conta da corrosão química causada pelo PVC é necessário um cuidado maior na escolha dos aços utilizados na extrusora e dos tratamentos superficiais que eles receberão [14].

São indicados também, como parâmetros da extrusão do PVC, profundidade do canal constantemente decrescente e passo constante. No caso de PVC rígido (alta viscosidade), não há necessidade de existência de zona de controle de vazão com profundidade constante/rasa, porém para PVC plastificado (menor viscosidade), essa prática é válida [14].

2.4 DEGRADAÇÃO

A degradação do PVC pode ocorrer devido a fatores como temperatura, luz solar, agentes químicos e esforços mecânicos. Mecanismos como a degradação térmica, foto-oxidação e processos químicos intrínsecos podem desencadear alterações nas propriedades físicas e químicas do PVC, comprometendo sua integridade estrutural.

Podemos entender a degradação dos polímeros a partir de dois pontos principais, os tipos de reações químicas que acontecem no processo, e o processo de iniciação da degradação. As possíveis reações químicas que podem ocorrer durante a degradação do polímero podem ser a quebra de ligações químicas; reticulação, despolimerização, entre outras. E a iniciação dessas reações pode ser térmica, fotoquímica, mecânica, química, etc [15].

2.4.1 Degradação térmica

A exposição do PVC a condições como calor, radiação ultravioleta ou radiação gama, na ausência de estabilizantes, pode levar à liberação de ácido clorídrico (HCl). A intensidade e a duração dessa exposição são determinantes, podendo resultar na formação de sequências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia polimérica. Esse processo, conhecido como desidrocloração, desencadeia uma rápida degradação do PVC, evidenciada geralmente pela alteração de coloração [16].

Como é possível observar na Figura 7, a desidrocloração é um fenômeno que ocorre a partir da reação progressiva entre os átomos de cloro e hidrogênio vizinhos. O processo de degradação começa na temperatura de transição vítrea (70°C) pela eliminação do HCl, que é o principal produto volátil até cerca de 330°C [17]. A presença de defeitos de polimerização na cadeia do PVC gera ligações C-Cl mais fracas que as outras ligações presentes na cadeia, facilitando a quebra desta ligação. Os carbonos em que estavam ligados a estes átomos reagidos, então,

passam a ter uma ligação dupla e conseqüentemente há formação de uma estrutura de cloro alílico altamente ativado. Este átomo de cloro altamente ativado estimula a próxima perda de uma molécula de HCl, dando seguimento à degradação. A alteração de cor deve-se ao conjunto de duplas ligações conjugadas que são formadas neste processo [16].

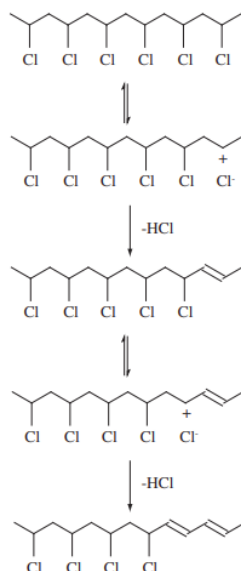


Figura 7 - Mecanismo de desidrocloração do PVC [16].

À medida em que o processo de degradação é desenvolvido, podem ocorrer cisão de cadeia e ligações cruzadas, o que resulta na redução progressiva de massa molar e conseqüente perda de propriedades do material.

A falta de estabilidade térmica do PVC é muito discutida e ainda não há consenso sobre a causa dessa característica, porém acredita-se que os segmentos internos de cloro alílico e terciário são os principais candidatos.

2.4.2 Degradação mecânica e termo-mecânica

A degradação mecânica de polímeros pode ser compreendida em diversos fenômenos submetidos ao material, desde fratura, processamento, reações químicas induzidas por cisalhamento, etc.

No caso do PVC, as forças presentes durante a extrusão submetem o polímero às tensões críticas. A energia dissipada pela cisão da cadeia polimérica e os macrorradicais formados são capazes de reagir de diversas maneiras. A desproporção diminui a massa molar, mas os radicais também podem se acoplar a outras cadeias poliméricas para gerar estruturas ramificadas com aumento na

viscosidade e diminuição na solubilidade. Quando o PVC é aquecido a temperaturas elevadas há uma tendência à reticulação, mas a moagem, assim como a desidrocloração, resulta numa diminuição da viscosidade devido à predominância da cisão mecanoquímica da cadeia [18].

Embora as reações importantes que ocorrem durante a degradação mecânica do PVC sejam a cisão da cadeia e a reticulação, é possível que os radicais criados sejam capazes de iniciar a desidrocloração da cadeia radical. Estas deformações de alta energia também são pontos de atenção considerados na prevenção da degradação durante o processamento [18].

2.4.3 Degradação fotoquímica

Sabe-se que as radiações ultravioleta (UV) têm efeitos degradativos sobre a maioria dos polímeros, induzindo modificações químicas e cisões da cadeia polimérica que podem levar a uma perda de propriedades mecânicas e superficiais do material irradiado. A intensidade e propagação da degradação fotoquímica depende principalmente da presença de cromóforos fotossensíveis tanto na cadeia polimérica, seja como unidades estruturais ou defeitos, quanto nas impurezas que sempre contaminam os materiais poliméricos processados [19].

No caso do PVC, as reações em cadeia de desidrocloração desenvolvem-se bastante rapidamente após a exposição à luz solar (ainda que a iniciação dessa degradação seja mais lenta que na degradação térmica), exigindo assim uma estabilização eficiente se o polímero for utilizado em aplicações externas. A foto oxidação ocorre a partir da formação de radicais livres proporcionalmente à intensidade de radiação ultravioleta. As duplas ligações formadas podem, inclusive, aumentar o nível de absorção de radiação, além de anteciparem a reação com o oxigênio [4]. Acredita-se que o oxigênio acelera a fotodecomposição do PVC, uma vez que tem ação de extinguir polímeros ricos em energia, resultando na formação de funções carbonílicas que absorvem a radiação (e conseqüentemente aceleram a degradação) [19]. Por outro lado, o HCl sofre adição de polímeros já formados, reduzindo a quantidade de radiação absorvida e desacelerando a degradação.

2.5 RECICLAGEM

Normalmente, a reciclabilidade de um material é dada a partir do processo de produção em que este foi submetido. O processo completo de reciclagem possui

variáveis complexas, pois há necessidade de muitas etapas e que envolvem diversas interações, desde o cidadão que descarta um resíduo, catadores, prefeituras/poder público, indústrias, etc. Quando falamos de polímeros, há ainda a dificuldade de processabilidade, visto que a maioria destes materiais pode perder suas propriedades quando expostos a esforços mecânicos e altas temperaturas, e de volume, já que o volume de resíduos plásticos que são descartados hoje é muito grande. E adicionalmente a isso, no contexto de reciclagem de polímeros advindos de resíduos sólidos, há também a dificuldade da contaminação destes resíduos pelos mais diversos contaminantes.

A reciclagem de polímeros hoje pode ser classificada a partir de da seguinte divisão: reciclagem mecânica (que pode ser classificada também como reciclagem primária ou secundária, dependendo do polímero utilizado); reciclagem química (ou terciária); e reciclagem energética (ou quaternária) [21]. Em seguida serão abordados os três tipos com mais detalhes.

2.5.1 Reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica, em comparação às outras, pode ser classificada como a mais sustentável, uma vez que pode-se utilizar o polímero puro ou reestabilizado, sem aditivos, e propõe, ainda, a manutenção do máximo possível das qualidades e propriedades do plástico, resultando num produto que tenha as propriedades mais próximas possíveis ao material virgem. [20]

Uma das principais características que definem a reciclagem mecânica são as etapas em que o resíduo passa para de fato ser reciclado. De maneira geral, este tipo de reciclagem passa por 5 principais etapas: separação; moagem; lavagem; secagem; e reprocessamento. [21] A Figura 8 retrata simplificadaamente as etapas desse processo de reciclagem.

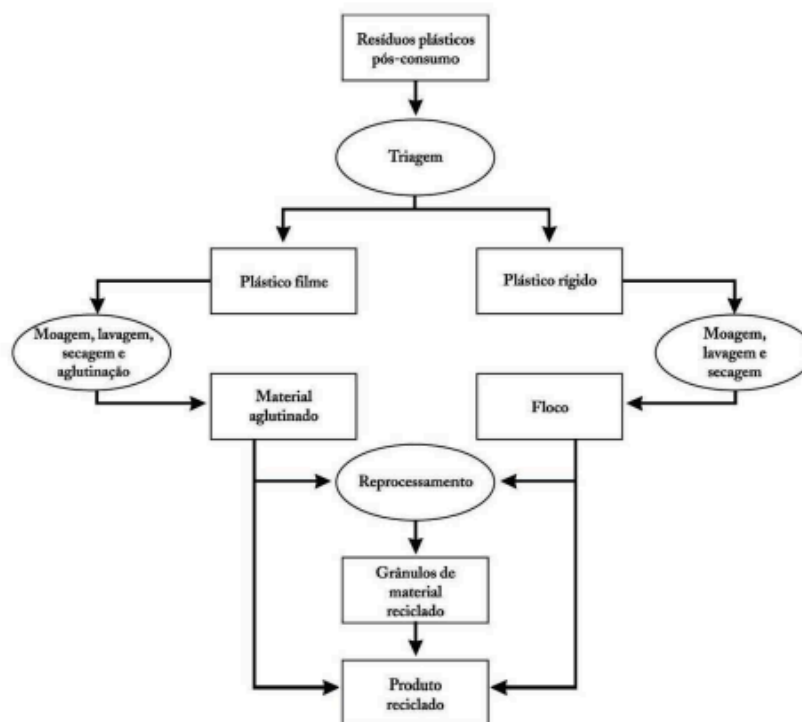


Figura 8 - Etapas do processo de reciclagem de materiais plásticos [20].

A etapa de separação é importante em qualquer tipo de reciclagem, uma vez que tem o papel de limitar as impurezas do material, garantir um baixo número de contaminantes (os quais podem alterar as propriedades finais do produto reciclado) e fazer uma separação criteriosa dos tipos de polímero para obtenção de um material homogêneo. Usualmente é feita a separação manual, em que são separados os materiais não poliméricos e/ou que não interessem ao processo (como outros polímeros que podem afetar a qualidade do produto final). Em processos mais automatizados, há a possibilidade do uso de imãs para separação de materiais metálicos, e também a separação por densidade em tanques de flotação [20] [21].

Na etapa de moagem, que ocorre principalmente com o emprego de moinhos de facas rotativas, o objetivo é a redução de tamanho dos resíduos para adequação nas etapas seguintes (em torno de 1 cm). Abaixo do sistema de facas do moinho, há uma peneira para separar os flocos menores dos maiores, os quais passarão novamente pelo moinho até possuírem o tamanho adequado. Outro parâmetro importante nesta etapa é a uniformização dos flocos, para que a posterior fusão

também ocorra de maneira uniforme [20] [21].

A terceira etapa, de lavagem, ocorre para que sejam removidas possíveis impurezas (areia, papéis, plásticos, etc) que podem ter sido fixados ao polímero. Dependendo do ambiente em que o resíduo foi gerado, esta etapa pode existir ou não: no caso de resíduos sólidos urbanos (reciclagem secundária), é quase certa a necessidade, enquanto na reciclagem de resíduos industriais (reciclagem primária) pode ser que não haja essa necessidade. A lavagem ocorre normalmente em tanques contendo água e soluções de limpeza (detergente ou soda cáustica) [20].

A secagem busca eliminar a umidade que se adere à superfície do polímero durante a lavagem, e pode ser feita por um processo mecânico ou térmico. Essa umidade pode resultar em degradação hidrolítica das cadeias poliméricas, e conseqüentemente na perda de propriedades do material. Usualmente a secagem é feita a temperaturas superiores a 100°C e duração entre 4 a 12 horas, dependendo do polímero (no caso do PVC, a etapa de secagem não é tão crítica e pode ocorrer a temperaturas menores que a do PET, por exemplo) [20].

A última etapa da reciclagem mecânica é o reprocessamento, ou seja, a transformação do polímero em produto final. Nesta etapa, é muito comum que sejam usados aditivos (plastificantes, cargas de reforço, agentes de acoplamento, etc.), ou até mesmo frações do material virgem para melhorar as propriedades do produto reciclado [21]. O processamento em si pode ser feito praticamente de todas as formas em que se processa um polímero ainda não reciclado (extrusão, injeção, calandragem, etc.), com algumas adaptações se necessário. O tipo de processamento escolhido dependerá da aplicação final, propriedades do polímero e forma do material. Análogo ao que acontece com o processamento de material virgem, a extrusão é protagonista para o reprocessamento de materiais reciclados, principalmente por possibilitar a produção de grânulos de material e/ou produtos acabados como tubos e os mais variados perfis, além de poder ser associada à outros processamentos, como sopro - na produção de bobinas de filmes, sacolas, entre outros [20]. A etapa de reprocessamento requer muita atenção principalmente pelo polímero reciclado ser heterogêneo, o que pode causar variação nas propriedades mecânicas do produto final, e pode haver inclusive um limite de vezes em que o polímero pode ser reprocessado antes de perder suas propriedades [21].

2.5.2 Reciclagem química

A reciclagem química de polímeros é um processo que envolve a quebra controlada das moléculas poliméricas (despolimerização) para obter produtos químicos ou monômeros, que podem ser usados na fabricação de novos polímeros. Diferentemente da reciclagem mecânica, que envolve o reprocessamento e transformação do polímero, a reciclagem química permite uma recuperação mais completa dos materiais, incluindo polímeros misturados ou contaminados [21].

Os processos de despolimerização podem acontecer por métodos térmicos (chamados de termólise ou reciclagem termoquímica), entre eles a pirólise, gaseificação e hidrogenação; ou por métodos que envolvem a utilização de solventes (chamados de solvólise), normalmente utilizando-se a hidrólise, alcoólise e amilose. O produto da despolimerização, idealmente, são os monômeros de partida, que podem ser transformados (purificação, re-polimerização) em polímeros muito semelhantes aos que seriam obtidos por matéria-prima virgem [21].

A pirólise ocorre em ambiente controlado, geralmente em temperaturas superiores a 400°C e com ausência ou deficiência de oxigênio. O calor degrada o polímero, que pode se transformar em líquido, gás, ou resíduos sólidos. Os gases gerados podem ser coletados e condensados para obter líquidos que servem como matéria-prima para a produção de novos polímeros ou outros produtos químicos. No caso do PVC, os principais produtos gerados são HCl e negro de fumo [21].

A gaseificação é feita em temperaturas próximas de 1000°C num ambiente controlado em taxas de oxigênio, e tem intuito de transformar um líquido num gás. Pensando em otimizar os processos, utiliza-se normalmente o líquido produto da pirólise (composto de hidrocarbonetos), que transforma-se num gás a base de monóxido de carbono e hidrogênio, o qual tem maior valor agregado que o líquido. [20]

No processo de hidrogenação, também há aquecimento na faixa de 400°C, que possibilita a quebra das cadeias poliméricas e saturação dos radicais livres com hidrogênio. O objetivo é que obtenha-se um produto líquido de valor agregado maior (como gasolina e óleo diesel) [20].

Na solvólise, como já mencionado, usa-se solventes para possibilitar a despolimerização. É um processo majoritariamente utilizado em polímeros que são sensíveis à cisão da cadeia polimérica com o uso de solventes, ou seja, produzidos via polimerização em etapas ou condensação. O tipo de solvólise é classificado de

acordo com o solvente utilizado: a hidrólise é feita a partir da reação do polímero com excesso de água (e temperatura); a alcoólise utiliza-se do excesso de algum álcool, como por exemplo o metanol (metanólise); a glicólise utiliza-se do excesso de glicol (reação de transesterificação), entre outros [20].

2.5.3 Reciclagem energética

O processo de reciclagem energética baseia-se na incineração dos produtos poliméricos, com intuito de utilizar-se de seu conteúdo energético. Como os polímeros são considerados altamente energéticos em comparação a outros materiais, quando não há possibilidade de outro tipo de reciclagem ou reuso, pode-se fazer a incineração dos mesmos, visto que podem produzir eletricidade, calor ou vapor. O excesso de oxigênio do ambiente controlado faz com que o equilíbrio da reação seja levado para o lado destes produtos desejados [20] [21].

A reciclagem energética pode ser controversa em questões de sustentabilidade. Apesar de ter vantagens, como dar uma utilidade ao polímero quando este não reutilizado de outra forma, não necessitar de separação prévia, ter alta capacidade energética, a grande e preocupante desvantagem do processo é a liberação de gases - muitas vezes poluentes - gerados. Ainda quando falamos do PVC, o problema é intensificado pois a combustão pode liberar HCl e dioxinas, compostos altamente tóxicos [21].

2.5.4 Reciclagem do PVC

A indústria de reciclagem no Brasil vem crescendo ano contra ano, porém quando olhamos para o PVC, houve uma queda na produção de resinas recicladas deste polímero nos últimos anos [1]. O gráfico 9 ilustra este fato.

Segundo o Perfil 2022 publicado pela ABIPlast, o consumo de resinas de PVC compõe 12,9% do total de resinas plásticas consumidas, e segundo dado de 2021 da mesma associação, também 12,9% de todo PVC produzido é reciclado mecanicamente, o que corresponde a apenas 2% da produção total de resinas recicladas (cerca de 20 mil toneladas). Há ainda um dado divulgado pelo Instituto Brasileiro de PVC em 2022 que das 745 mil toneladas de PVC produzido no Brasil, apenas 23 mil toneladas correspondem à PVC reciclado, apenas 3% da produção total de PVC, enquanto os 97% restantes correspondem à produção do material virgem [6].

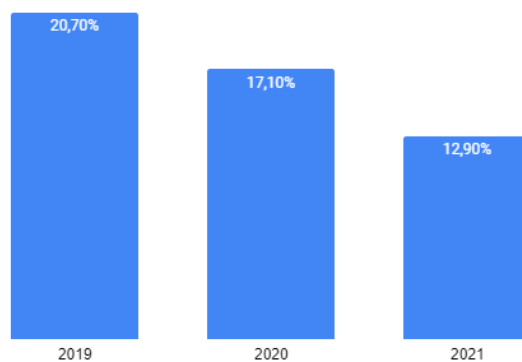


Gráfico 9 - Índice de reciclagem mecânica pós consumo do PVC no Brasil. Adaptado [1].

O PVC, teoricamente, pode ser reciclado a partir das três técnicas mencionadas nos tópicos anteriores, porém a reciclagem mecânica é hoje a mais utilizada em praticamente todos os polímeros. A reciclagem energética, por sua vez, é a de menor relevância, pois a queima de plásticos libera gases poluentes e pode gerar resíduos perigosos. Além disso, a incineração de PVC pode resultar na formação de ácido clorídrico e dioxinas, substâncias prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Portanto, deve-se ter cuidado ao implementar este processo e garantir que os padrões ambientais e de segurança sejam seguidos para minimizar impactos negativos - o que pode aumentar significativamente o custo da técnica.

2.5.4.1 Caracterização dos resíduos sólidos

Devido à alta versatilidade e existência de diversos tipos de PVC, formulados com diferentes tipos de aditivos, uma das etapas mais importantes da reciclagem deste polímero é a caracterização do resíduo, para que possa-se obter informações sobre as propriedades do material, necessárias para seu reprocessamento.

Como mencionado no tópico de degradação, um dos grandes desafios de aplicação do PVC é a baixa estabilidade térmica do material, o que faz com que o uso de estabilizadores térmicos e outros aditivos seja necessário. Para análise qualitativa destes estabilizadores, um dos métodos mais utilizados é a espectroscopia de infravermelho, já que os principais aditivos possuem bandas de IR típicas, facilmente detectáveis. No caso da análise dos estabilizadores em específico, além da espectroscopia, podem ser usados métodos clássicos de

separação e determinação de cátions, como por exemplo o fluxo de dissolução do PVC em ciclohexanona, seguido de extração líquido/líquido com ácido nítrico contendo água [8].

Além da caracterização dos aditivos introduzidos no PVC, outra informação importante, que é necessária para a escolha da técnica de processamento que será utilizada na reciclagem, é a massa molar do polímero. Esta propriedade pode ser medida através da determinação de viscosidade de uma solução de PVC ou também pela cromatografia por permeação em gel (GPC), método que traz também informações sobre a distribuição da massa molar [8].

Porém, apesar de ser considerada uma técnica importante, a caracterização dos resíduos é pouquíssimo utilizada hoje em dia, seja pelo fator econômico (torna o processo de reciclagem mais caro), ou pela dificuldade de se utilizar esse tipo de tecnologia em ambientes menos preparados, fora das indústrias.

2.5.4.2 Reciclagem mecânica do PVC

A reciclagem mecânica do PVC pode ser feita diretamente na planta de produção onde é gerado o resíduo (que pode surgir em várias etapas do processamento, e até produto de erros de produção), facilitando e muitas vezes barateando o processo (reciclagem primária). A reciclagem mecânica dos resíduos pós consumo (reciclagem secundária), por sua vez, tem algumas desvantagens, como a necessidade de limpeza e descontaminação e necessidade, muitas vezes, de alteração na composição do material para chegar-se num produto final com as propriedades requeridas (o que pode encarecer e até inviabilizar o processo) [22].

Dependendo do resíduo utilizado, as etapas da reciclagem mecânica podem se diferenciar em alguns aspectos, como a etapa de separação e o tipo de reprocessamento que será utilizado.

De acordo Lewandowski et al. [22], por exemplo, para resíduos de janelas compostas por perfis de PVC a etapa de separação pode ocorrer depois da moagem, e devem ser separados os resíduos metálicos presentes no material da fração polimérica para prosseguir com o processo. Há então a etapa de lavagem dos resíduos para descontaminação, e a separação dos resíduos com densidade inferior a 1g/cm^3 (normalmente PP ou PE). Separa-se, também, a fração de borracha, PVC flexível e PVC não plastificado.

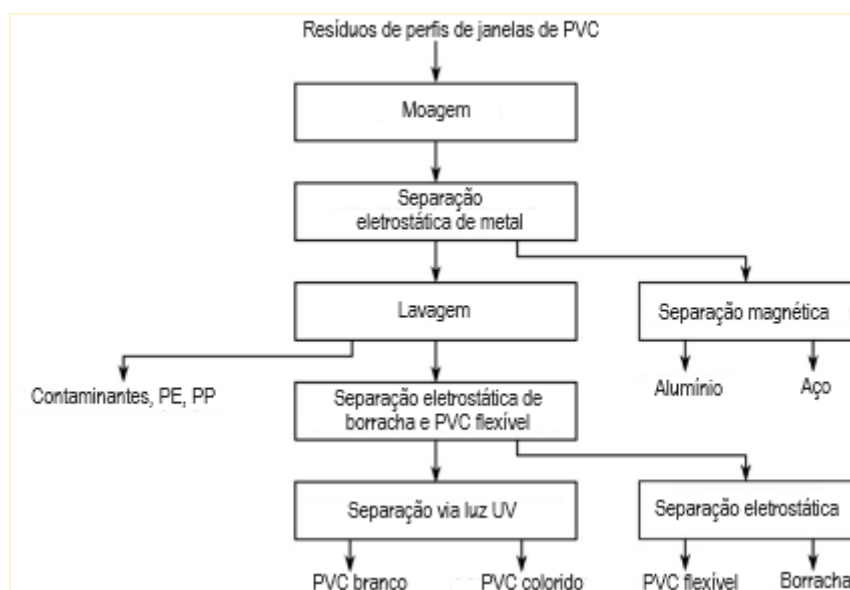


Figura 10 - Diagrama esquemático da reciclagem de perfis de janela de PVC.

Adaptado de [22].

Uma das grandes dificuldades da reciclagem mecânica do PVC é a alta sensibilidade do polímero ao ambiente, o qual pode sofrer alterações em suas propriedades e em sua estrutura durante o processamento, combinada à sua baixa estabilidade térmica. O uso de aditivos no PVC pode alterar ou acelerar a desidrocloração, diminuindo ainda mais as propriedades em resíduos que serão reprocessados. Por outro lado, o uso de aditivos também pode apresentar vantagens, como o ajuste das propriedades de processamento e das propriedades funcionais do material processado.

2.5.4.3 Reciclagem química do PVC

Por conta dos desafios encontrados na reciclagem mecânica do PVC, a reciclagem química deste polímero pode ser utilizada de forma complementar, como alternativa para obtenção de substâncias químicas comercialmente interessantes e para a preparação de materiais de baixa massa molar. Do ponto de vista energético essa técnica ainda divide opiniões, visto que, dependendo do processo em que o resíduo é submetido, há perda de energia que poderia ser reaproveitada.

Resíduos de PVC usualmente são reciclados quimicamente a partir dos métodos térmicos (hidrogenação, pirólise, gaseificação). Neste caso, o produto intermediário da despolimerização é um polieno que segue se degradando e pode

converter-se em alguns produtos, dependendo da temperatura, atmosfera, etc [23]. Em atmosfera inerte, o principal produto de degradação que é utilizado para futuras produções ou processos químicos é o HCl, mas também há formação de hidrocarbonetos e carvão. Em altas temperaturas e na presença de vapor, os hidrocarbonetos podem se transformar em monóxido ou dióxido de carbono ou hidrogênio. A tabela 3 relaciona o método térmico e os respectivos produtos que podem ser obtidos.

Método de conversão	Produto obtido
Hidrogenação	Ácido clorídrico, hidrocarbonetos e betume
Pirólise	Ácido clorídrico, carvão coque e hidrocarbonetos
Gaseificação	Ácido clorídrico, monóxido de carbono e hidrogênio

Tabela 3 - Métodos de reciclagem química e respectivos produtos obtidos [4].

A pirólise é o processo mais utilizado hoje, principalmente quando usam-se resíduos plásticos misturados. Por conta da formação de um gás ácido (HCl), um dos principais pontos de atenção deste processo é a corrosão do equipamento utilizado. Além disso, algumas normas petroquímicas limitam a quantidade de halogênio em produtos obtidos pela reciclagem de plásticos, fazendo com que o teor de PVC no resíduo deva ser baixo para viabilizar o uso do produto [24].

Um fato importante é que para a reciclagem química do PVC, a eficiência da desidrocloração é normalmente atribuída ao sucesso da reciclagem. Ou seja, a baixa estabilidade térmica deste polímero, que é um desafio na reciclagem mecânica, pode tornar-se vantagem na reciclagem química utilizando-se dos métodos corretos. Também existem referências bibliográficas que citam a reciclagem química do PVC a partir de solventes, como a utilização de soluções alcalinas para a recuperação de HCl [23].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Tipo de estudo

O presente trabalho baseia-se na revisão bibliográfica e análise crítica de diferentes publicações, artigos e livros com domínio de conhecimento na área de Engenharia de Materiais, Reciclagem e Sustentabilidade.

A pesquisa bibliográfica visa promover a reflexão e discussão de temas baseados em referenciais teóricos e experimentais praticados por diversos autores. Dessa forma, durante a pesquisa, foi possível relacionar a análise de diferentes perspectivas e referências junto à opinião e interpretação própria para a proposição de conclusões e sugestão de oportunidades para novos estudos.

3.2 Metodologia

Teve-se como objetivo principal do trabalho o detalhamento dos desafios encontrados hoje na reciclagem do PVC e análise das possíveis oportunidades e novas tecnologias existentes hoje que facilitem esta prática. A pesquisa foi conduzida a partir de uma pré-seleção de artigos potenciais na literatura acerca dos principais conceitos do campo de conhecimento da reciclagem, com enfoque nos materiais plásticos, e os principais conceitos do campo de conhecimento da engenharia de materiais relacionados à síntese, processamento e degradação de resinas de PVC.

O levantamento de dados foi realizado a partir da busca de palavras-chave específicas em portais como: periódicos da Capes, Web of Science, e Google Scholar. Os resultados obtidos foram documentos, livros, teses e artigos acadêmicos relevantes aos temas de estudo, tanto nacionais quanto internacionais. A partir desta base bibliográfica, os estudos foram aprofundados e sintetizados para exposição dos pontos principais de interesse do trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como analisado na bibliografia, a reciclagem do PVC possui diversos desafios, tanto para o processamento do resíduo quanto na obtenção de um produto com propriedades satisfatórias. Neste tópico, serão discutidos resultados de pesquisas realizadas por diferentes autores e novas tecnologias que visam promover eficiência na reciclagem dessa classe de polímeros e superar estes desafios.

4.1 Separação dos resíduos

A separação dos resíduos é uma etapa essencial da reciclagem para obtenção de resíduo plástico homogêneo. O PVC muitas vezes é utilizado em produtos que contêm múltiplos materiais, como revestimentos, cabos elétricos e embalagens compostas, o que pode dificultar e encarecer a reciclagem, principalmente quando há presença de polímeros incompatíveis no resíduo. Dentro desse contexto, há um grande esforço na busca de técnicas de separação que viabilizem a reciclagem e a obtenção de produtos provenientes de resíduos contendo PVC com propriedades satisfatórias [24].

Atualmente, as técnicas de separação de PVC resíduos mistos consistem em: separação manual, *Vinyloop*®, separação de hidrociclone, filtragem por fusão, flotação seletiva, classificação de leito fluidizado líquido, fluorescência de raios X, espectroscopia de plasma induzido por laser, separação tribo eletrostática [24].

O processo *Vinyloop* foi desenvolvido pela Solvay, uma das principais produtoras mundiais de PVC, para recuperação completa de materiais compósitos à base de PVC. Esta técnica baseia-se na separação pelo uso de solventes (dissolução seletiva), e é um dos processos de maior interesse industrial hoje, pois possibilita que o PVC seja reciclado junto à maioria de seus aditivos e transformado num produto final de alta qualidade. O processo inclui a moagem dos resíduos, dissolução seletiva de PVC e aditivos, e a precipitação de resina de PVC com subsequente centrifugação e secagem ao ar, recuperação do solvente e sua reciclagem. Ele pode inclusive ser aplicado nos casos em que os métodos tradicionais de utilização de resíduos de PVC não funcionam [25].

Gondal e Siddiqui [26] utilizaram a técnica de espectroscopia de emissão induzida por laser (LIBS) para a identificação de diferentes grupos de materiais

plásticos usando análise de razão espectral. A técnica LIBS é baseada na análise das linhas de emissão atômica geradas ao focar radiações a laser de alta energia na superfície da amostra. Após a incidência do laser na amostra, há o aquecimento, derretimento (amostras sólidas) e vaporização em um curto intervalo de tempo. A energia do pulso de laser produz um plasma em altas temperaturas, excitando o material para um nível de maior energia e ao retornar ao de menor energia, emite radiação específica em comprimento de onda para cada elemento.

Os autores determinaram a intensidade do sinal LIBS de carbono e hidrogênio para a impressão digital dos plásticos e calcularam a razão de intensidade de linha C/H para identificá-los, e a técnica se mostrou uma excelente alternativa pois foi possível diferenciar e identificar os polímeros de maneira instantânea e confiável.

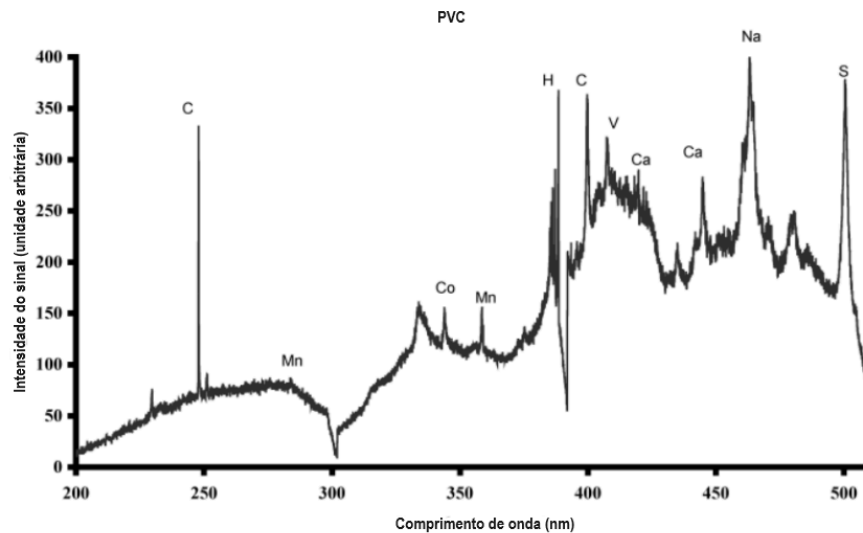


Figura 11 - Espectro LIBS típico de plástico tipo PVC analisado por Gondal e Siddiqui. Adaptado de [26].

Anzano et al. [27] também desenvolveu uma técnica de espectroscopia para detecção de polímeros, porém a partir da espectrometria de plasma induzida por laser. Os materiais foram identificados a partir das razões de sinal de C:C2:CN:H:N:O, as quais conseguiram diferenciar algumas classes de materiais, incluindo o PVC, como mostra a Figura 12.

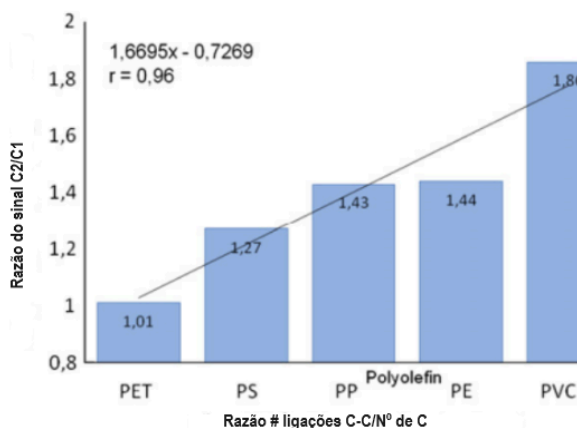


Figura 12 - Curva de calibração das relações de intensidade de sinal de C2/C1 [27].

Em alternativa à detecção espectroscópica, Lee e Shin [28] estudaram a separação triboeletrostática do PVC contido em plásticos mistos utilizando tribocarregador de leito fluidizado. Os resultados mostraram uma recuperação de mais de 90% de PVC em misturas contendo PVC altamente concentrado e outros polímeros como PET, PP, PE e PS, e conseqüentemente a técnica foi considerada com um alto potencial para separação do PVC.

4.2 Estabilidade térmica

Assim como mencionado no tópico anterior, a estabilidade térmica das resinas de PVC é uma grande preocupação na reciclagem do polímero. Por conta disso, o uso de estabilizantes nestas resinas é muito comum para evitar a desidrocloração e descoloração durante o processamento e posterior aplicação. Para a reciclagem de resíduos de PVC, é necessária a etapa de determinação do sistema estabilizador presente, pois caso haja adição de novos estabilizadores (muito comum neste processo), estes devem ser compatíveis entre si.

A utilização de um enchimento como co-estabilizador pode ser utilizada como alternativa para reciclagem de resíduos de PVC sem a adição de novos estabilizadores. Segundo estudo conduzido por Braun [8], o uso carbonato de cálcio pode ser satisfatório, uma vez que reage com o cloreto de hidrogênio, além de ter boas propriedades como baixo custo. Numa comparação de duas amostras de PVC estabilizado - uma com 10 phr de carbonato de cálcio e outra sem carga - pode-se perceber que a presença de CaCO_3 aumenta a estabilidade térmica da amostra preenchida devido ao período maior de indução de desidrocloração (Figura 13).

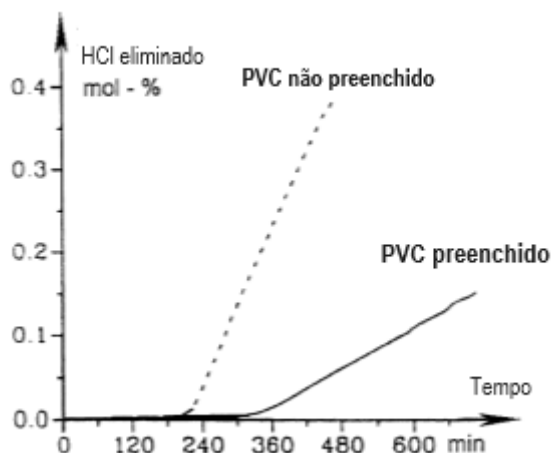


Figura 13 - Desidrocloração do PVC a 180°C sob nitrogênio. Adaptado [8].

Além disso, o CaCO_3 também pode ajudar na diminuição da taxa de eliminação de HCl, o que pode ser explicado pelo fato de que o cloreto de hidrogênio que reage com a carga não exibe o efeito catalítico que é comum na degradação adicional do PVC.

Há um também um grande interesse hoje no uso de estabilizantes alternativos, uma vez que ainda há uma alta taxa de uso de estabilizantes formulados com metais tóxicos (Pb, Sn, Ba) que podem prejudicar o meio ambiente. Segundo trabalho de Almeida [29], onde foram comparadas amostras de PVC para produção de tubos rígidos com estabilizantes de chumbo e amostras com estabilizantes a base de cálcio-zinco em diversos ensaios, há uma melhora significativa nas propriedades do produto final com o uso dos estabilizantes Ca/Zn, além de ser uma substituição economicamente viável.

4.3 Impacto nas propriedades mecânicas

Os ciclos de reciclagem do PVC têm influência direta nas propriedades mecânicas do produto final. Um dos pontos principais que deve-se atentar é que o reprocessamento pode levar à degradação do material, tanto com aumento de temperatura, submissão a substâncias químicas degradantes, etc. A versatilidade de aplicações do PVC também deve ser levada em conta, visto que para cada tipo de produto final são usadas técnicas diferentes e requeridas propriedades específicas.

Ditta et al. [30] estudaram as propriedades mecânicas de amostras de PVC que foram recicladas múltiplas vezes (cada amostra foi extrusada quatro vezes).

Foram utilizadas três amostras diferentes: material virgem estabilizado com chumbo; material virgem estabilizado com Ca/Zn; e resíduos pós consumo provenientes de janelas com 20 anos de idade.

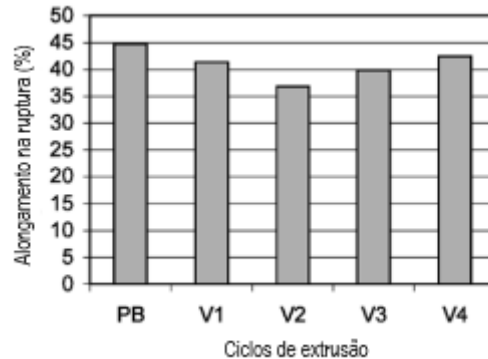


Figura 14 - Comparação do alongamento na ruptura do U-PVC virgem estabilizado com chumbo a repetidos ciclos de extrusão. Adaptado de [30].

Na análise do material virgem estabilizado com chumbo, é verificada uma diminuição no alongamento na ruptura entre a primeira e a segunda extrusão (V1 e V2), que pode ser relacionada ao grau de gelificação do material (conversão das partículas do polímero em uma matriz). Pode-se também, observar uma melhora dessa propriedade em V3 e V4, que pode indicar analogamente melhora na gelificação do polímero, atingindo um nível máximo antes do início da degradação.

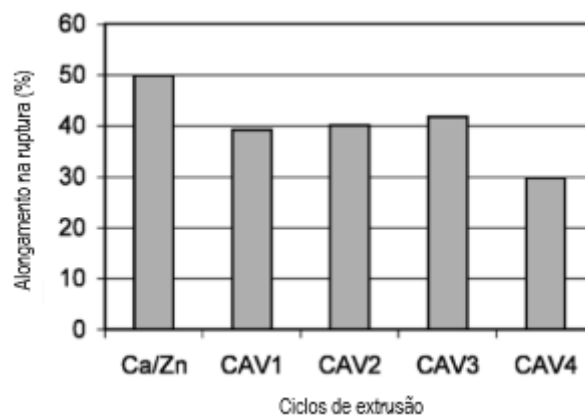


Figura 15 - Comparação do alongamento na ruptura do U-PVC virgem estabilizado com Cálcio/Zinco a repetidos ciclos de extrusão. Adaptado de [30].

No caso do material estabilizado com Ca/Zn, há uma diminuição de alongamento na ruptura na primeira extrusão, aumento da propriedade em CAV2 e

CAV3, e volta da diminuição na quarta extrusão, o que pode indicar sinais de degradação.

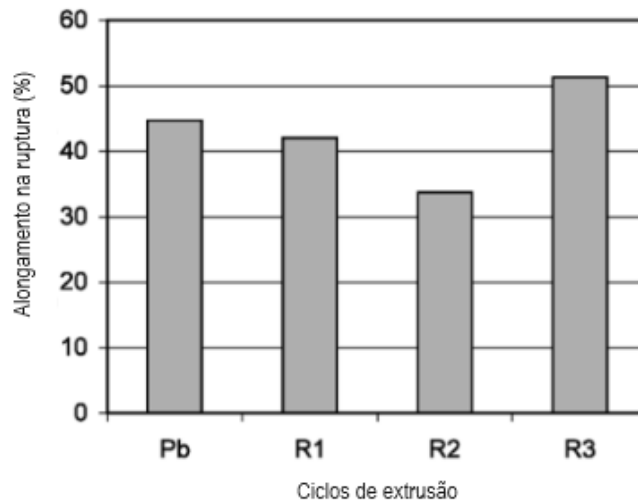


Figura 16 - Comparação do alongamento na ruptura do U-PVC estabilizado com chumbo a repetidos ciclos de extrusão de perfil de janela [30].

Para os perfis de janela, podemos ver que os valores iniciais de alongamento na ruptura não são os maiores, porém há um aumento significativo da propriedade durante a 3ª extrusão, o que indica um nível máximo de gelificação entre R2 e R3. Além dos ensaios de alongamento na ruptura, também foi possível analisar um comportamento parecido dos perfis de janela no ensaio de resistência à tração (Figura 17).

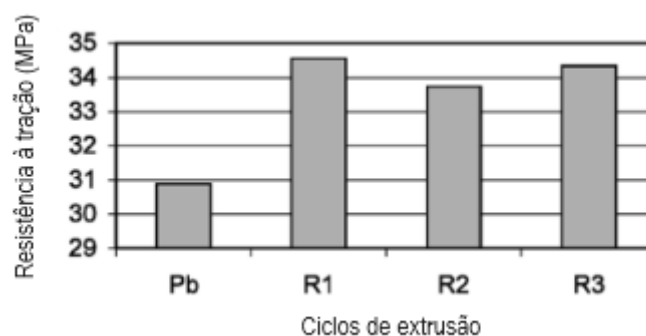


Figura 17 - Comparação de resistência à tração do U-PVC estabilizado com chumbo a repetidos ciclos de extrusão de perfil de janela. Adaptado de [30].

Apesar de o experimento sugerir que a reciclagem de materiais U-PVC com 20 anos de vida útil é possível e satisfatória, uma vez que a reextrusão destes materiais produz perfis com propriedades de alongamento na ruptura semelhantes às

dos materiais virgens, deve-se repensar a propriedade analisada, visto que esta não necessariamente é a mais importante para o uso em perfis de janela. Mesmo com o resultado do ensaio de resistência à tração, vemos que o aumento da resistência tem valores muito baixos (cerca de 6MPa), o que torna a análise inconclusiva para comprovar a reciclabilidade destes perfis. Seria necessário submeter as amostras a ensaios mais diversos e que de fato analisem fatores que influenciam diretamente na degradação do material, além de valores mais significativos.

Em experimento conduzido por Arnold e Maund [31], foram analisados os efeitos da reciclagem nas propriedades mecânicas de garrafas de PVC, comparadas ao material puro processado em forma de garrafa e depois granulado. No estudo, foi comprovado que as propriedades mecânicas dos flocos reciclados são significativamente menores que as dos flocos virgens, mas também que este comportamento está diretamente ligado à presença de impurezas não misturadas (Figura 18).



Figura 18 - Superfície de fratura por tração de floco reciclado, mostrando fratura frágil iniciada a partir de uma partícula de impureza [31].

A pulverização do material reciclado em pó mostrou que há melhora na resistência à tração e fadiga, e a análise das distribuições de massa molar confirmaram o fato de que as partículas de impureza são as principais causas da perda de resistência. A aparência das superfícies de fratura também reforçou esse ponto.

4.4 Impacto no processamento

A segunda parte do estudo conduzido por Arnold e Maund [32] analisou os efeitos do material reciclado no processamento. Foram utilizadas três amostras (flocos de garrafas de PVC, flocos de PVC reciclado, e pó do mesmo PVC reciclado), os quais foram submetidos a simulações de reciclagem múltipla por um reômetro de torque.

Foi verificado que, nas mesmas condições de processamento, houve um comportamento semelhante de degradação das três amostras, porém os materiais reciclados tiveram o ponto de degradação completa alcançado muito antes do que o dos flocos de garrafa. Pode-se observar a partir da Figura 20 que os índices de polieno aumentam com o avanço da degradação até o ponto máximo.

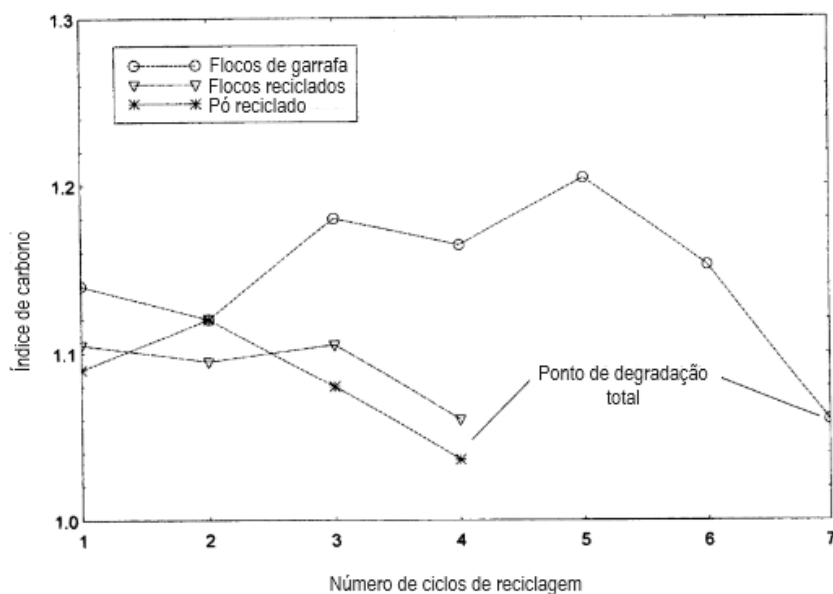


Figura 19 - Índice de carbonila determinado a partir de espectros IR plotados em relação ao número de reciclagens para os três graus de PVC estudados. Adaptado de [32].

Na análise do efeito da concentração de material reciclado, comprovou-se que a adição de novo material de flocos de garrafa a cada etapa de reciclagem prolongou a vida útil no processamento, o que pode ser uma ótima alternativa para viabilizar a reciclagem do PVC. Com uma adição de 30% de material novo em cada etapa de reciclagem, nenhuma degradação foi observada mesmo após 15 ciclos, o que mostra que mesmo com níveis de 70% de material reciclado, a estabilidade do processamento é mantida praticamente inalterada.

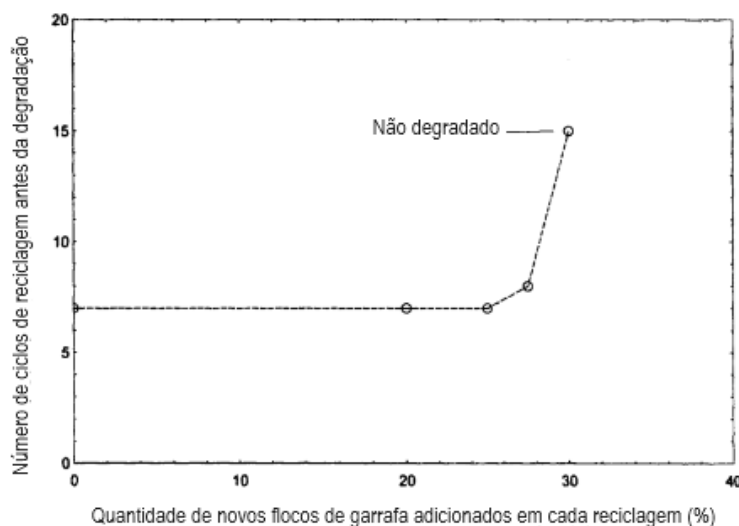


Figura 20 - Número de ciclos de reciclagem antes da degradação total dos flocos de garrafa em relação à quantidade de novos flocos adicionados em cada ciclo.

Adaptado de [32].

4.5 Oportunidades e novas tecnologias

A crescente preocupação com a sustentabilidade ambiental e a conservação de recursos impulsiona o significativo interesse na reciclagem de PVC. A prática não apenas contribui para a redução de resíduos plásticos, minimizando impactos ambientais, mas também preserva recursos naturais e economiza energia ao evitar a produção de PVC virgem. A necessidade de conformidade com requisitos legais e a demanda do mercado por produtos sustentáveis fazem com que a procura por novas tecnologias e o avanço científico sejam cada vez mais latentes.

Como mencionado anteriormente, há ainda uma dificuldade na reciclagem química de resíduos plásticos mistos contendo PVC, principalmente devido à formação de HCl durante as reações. Duanchgan e Samart [33], por exemplo, estudaram a co-pirólise do PVC com esterco bovino para redução da corrosão que ocorre durante a pirólise pela formação de HCl. Segundo os autores, houve uma condição de proporção esterco/PVC, temperatura e taxa de aquecimento que se mostrou adequada para a redução do HCl, porém ainda há oportunidades para eficiência do rendimento de óleo da pirólise na presença do esterco.

Kameda et al. [34] também estudaram a redução de HCl, mas a partir de uma técnica de substituição nucleofílica de átomos de cloro na estrutura. De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar um aumento no rendimento de

desidrocloreto com o aumento da concentração de nucleófilos. Apesar dos resultados serem satisfatórios, ainda há discussão sobre os aspectos econômicos e energéticos destes novos processos de reciclagem química, uma vez que muitas vezes são mais caros e consomem mais energia do que a reciclagem mecânica, por exemplo.

Outra oportunidade interessante dentro do contexto da reciclagem de PVC é a utilização de diferentes rotas de polimerização para obtenção de um material mais adequado ao reprocessamento. Ponce-Ibarra et al. [35] analisaram a degradação térmica do PVC sintetizado com um catalisador metalocênico, o qual apresentou uma maior resistência à degradação em comparação a um PVC comercial no ensaio termogravimétrico. Apesar de a amostra não ter sido reciclada no experimento, os autores afirmam que num novo processamento, menos ácido clorídrico será formado.

Keane [36] relacionou a conversão catalítica de resíduos de PVC como alternativa para reciclagem e reutilização do material. Segundo estudo de caso apresentado, o uso de um catalisador de Pd suportado em alumina comercial é eficaz na promoção de descloração do PVC, onde há uma redução significativa no teor de cloro da fração líquida. A presença de Pd/Al₂O₃ aumentou a taxa de degradação, fato que foi acompanhado pela liberação de HCl em tempos de reação mais curtos, uma resposta que pode ser atribuída à ação de descloração catalítica do Pd suportado.

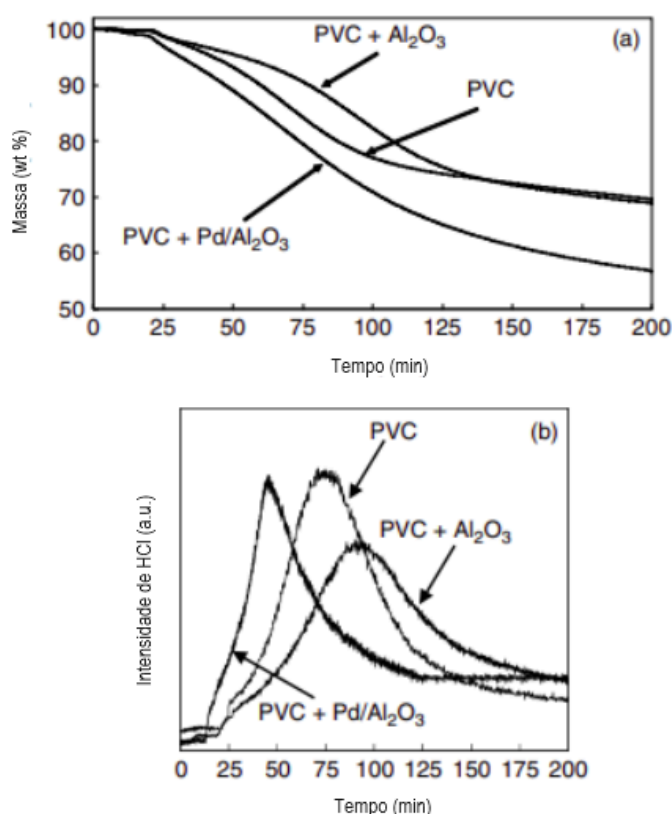


Figura 21 - (a) Perda de massa e (b) HCl produzido pela degradação do PVC e PVC misturado fisicamente com Al₂O₃ e Pd/Al₂O₃ em fluxo controlado. Adaptado de [36].

Além das considerações acadêmicas, existem diversas iniciativas no Brasil e no mundo que consideram a expansão da reciclagem não só do PVC, mas de todos os resíduos plásticos que são produzidos hoje. Por exemplo, com o avanço da tecnologia, aplicativos estão sendo desenvolvidos para auxiliar o consumidor a descartar corretamente os resíduos que produz. O aplicativo “Reciclagem de Plásticos”, produzido em parceria da Braskem com a ABIPlast, por exemplo, estimula o descarte correto dos resíduos permitindo que a pessoa localize pontos de entrega voluntária (PEVs) - cerca de 2000 PEVs estão cadastrados até 2023.

Outras iniciativas de públicas e privadas surgiram para incentivar a economia circular e a reciclagem de resíduos plásticos. A Braskem, por exemplo, possui uma iniciativa interessante que reforça o posicionamento em prol da economia circular. Através do projeto intitulado Wenew, a meta da empresa é incluir 300 mil toneladas de produtos com conteúdo reciclado em seu portfólio.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente revisão bibliográfica procurou analisar os principais tipos de desafios que podem ser encontrados no processo de reciclagem do PVC. Além disso, foram analisadas as possíveis oportunidades para que o processo seja facilitado e conseqüentemente a economia circular de plásticos seja incentivada. Foram estudados resultados práticos em pesquisas e experimentos de diferentes autores para comparar as teorias com a realidade.

Durante a construção do trabalho, foi possível identificar os principais desafios: separação dos resíduos; estabilidade térmica; impacto nas propriedades mecânicas; e impacto no processamento. Com estas informações elencadas, pôde-se direcionar a pesquisa para encontrar oportunidades e novas tecnologias que fossem coerentes e complementares a estes desafios.

Constatou-se que técnicas de espectroscopia podem ser excelentes alternativas para a separação do PVC presente em resíduos, uma vez que a identificação do polímero a partir das razões de sinal das ligações presentes é satisfatória com os espectros obtidos, além de serem técnicas que podem trazer resultados instantâneos e confiáveis. Além disso, novas tecnologias como a separação triboeletostática também se mostrou com alto potencial para uso com o PVC.

O desafio de estabilidade térmica do PVC envolve diversas variáveis, e a escolha do estabilizante utilizado deve-se levar em consideração, além da performance do produto final, questões ambientais (como o não uso de metais pesados), e econômicas. A partir do estudo, concluiu-se que há hoje um grande esforço em encontrar estabilizadores alternativos ou co-estabilizadores que apresentem melhores propriedades no produto final.

Na análise do impacto nas propriedades mecânicas e no processamento do PVC reciclado, foi verificado que a degradação está diretamente ligada à presença de impurezas no resíduo, o que pode direcionar oportunidades de melhoria do processo para a descontaminação e retirada dessas impurezas. Constatou-se, ainda, que resíduos pós consumo de PVC provenientes de perfis de janela podem ter comportamento satisfatório no processo de reciclagem, outra oportunidade de estudo estrutural destes resíduos para replicar em outros produtos.

Outras inovações voltadas para o estudo químico do PVC se mostraram excelentes rotas de oportunidade para desenvolvimento dos processos de reciclagem: novas técnicas de polimerização, eficiência na geração de HCl em determinadas reações, conversão catalítica, etc. Por fim, o compromisso da indústria em desenvolvimento sustentável também tem incentivado a reciclagem por meio de conscientização, desenvolvimento de novos produtos e tecnologias.

A revisão bibliográfica se mostrou efetiva na busca por tecnologias e alternativas para viabilização da reciclagem do PVC, porém não foram encontradas muitas referências recentes (década de 2020). Este fato, por si só, já mostra o pouco interesse comercial que a reciclagem do PVC tem despertado, uma vez que poucos autores citam o tema, e a maioria dos experimentos citados remontam às décadas de 1990 e 2000. Isso pode ser reflexo das dificuldades do processo já citadas, e do fato de que uma quantidade significativa de produtos de PVC é produzida para uso em construção civil, os quais possuem tempo de vida útil maior, o que pode levar à uma falsa sensação de que a pauta de reciclagem não é urgente.

Apesar disso, como já mencionado, as empresas têm se preocupado cada vez mais com questões ambientais, e um exemplo que evidencia a possibilidade e as oportunidades na reciclagem do PVC é o da Braskem, que em 2023 lançou duas novas soluções em PVC produzidas a partir de matéria-prima reciclada. Uma delas, inclusive, é feita com parte da embalagem utilizada para o transporte de resina de PVC produzida pela empresa [37].

REFERÊNCIAS

- [1] ABIPlast. **Perfil 2022**. Disponível em:
<https://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2023/09/perfil_2022_pt.pdf>.
Acesso em 03 jan. 2024.
- [2] Um só planeta. **Mesmo com restrições, mundo está criando mais resíduos plásticos de uso único do que nunca, segundo relatório**. Disponível em:
<<https://umsoplaneta.globo.com/sociedade/noticia/2023/02/06/mesmo-com-restricoe-s-mundo-esta-criando-mais-residuos-plasticos-de-uso-unico-do-que-nunca-segundo-relatorio.ghtml>>. Acesso em: 20 jan. 2024.
- [3] ONU. **Turning off the Tap How the world can end plastic pollution and create a circular economy**. [s.l: s.n.]. Disponível em:
<https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/42277/Plastic_pollution.pdf?sequence=3>. Acesso em 20 jan. 2024
- [4] RODOLFO JR, Antonio; NUNES, Luciano; ORMANJI, Wagner. **TECNOLOGIA DO PVC**. 2. ed. rev. São Paulo: ProEditores Associados Ltda, 2006. 448 p.
- [5] NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. **Encyclopedia of PVC**, Second Edition. [s.l.] CRC Press, 1986. 701p.
- [6] Instituto Brasileiro do PVC. **Análise de Desempenho do Mercado Brasileiro e Acompanhamento de Indicadores Setoriais da Cadeia Produtiva do PVC**. Disponível em:
<https://pvc.org.br/wp-content/uploads/2023/07/Relatorio_IBPVC_indicadores_anuais_2022_VF-1.pdf>. Acesso em: jan. 2024.
- [7] CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2013.
- [8] BRAUN, D. **Recycling of PVC**. Progress in Polymer Science, v. 27, n. 10, p. 2171–2195, 1 dez. 2002.
- [9] WITOLD VICTOR TITOW. **PVC technology**. London ; New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1984.
- [10] ABI-RAMIA, Nathalia. **MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO PVC**. 2012. 155f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- [11] SAEKI, Y.; EMURA, T. **Technical progresses for PVC production**. Progress in Polymer Science, v. 27, n. 10, p. 2055–2131, dez. 2002.

[12] CARROLL, W. L. et al. **Poly(Vinyl Chloride)**. Applied Plastics Engineering Handbook. p. 61–76. 2011.

[13] Notas de Aula, **Processamento de Termoplásticos** - Prof. Dr. Alessandra de Almeida Lucas e Prof. Dr. Lidiane Costa

[14] S MANRICH. **Processamento de termoplásticos**: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes. [s.l.] São Paulo: Artliber Ed, 2005. 431p.

[15] Farfán Del Carpio, D. C.; Moraes d’Almeida J. R. **Degradação físicoquímica de PVC causada por derivados de petróleo**. Rio de Janeiro, 2009. 112p. Dissertação de Mestrado – Departamento Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

[16] RODOLFO, A.; HELENA, L. **Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC**. v. 17, n. 3, p. 263–275, 1 set. 2007. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/po/a/gwvVFBnWv9rdjTygmPPZRFx/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em out.2023/jan.2024

[17] FOLARIN, O.; SADIKU, E. **Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review**. International Journal of the Physical Sciences, v. 6, n. 18, p. 4323–4330, 2011.

[18] GEDDES, W. C. **Mechanism of PVC Degradation**. Rubber Chemistry and Technology, v. 40, n. 1, p. 177–216, 1 mar. 1967.

[19] Ahmady A. Yassin & Magdy W. Sabaa (1990): **DEGRADATION AND STABILIZATION OF POLY(VINYL CHLORIDE)**, Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 30:3-4, 491-558.

[20] ZANIN, M.; SANDRO DONNINI MANCINI. **Resíduos plásticos e reciclagem**. [s.l.] São Carlos: SciELO - EdUFSCar, 2009, 144p.

[21] APARECIDA, M.; SPINACÉ, S.; DE PAOLI, M. Revisão A **TECNOLOGIA DA RECICLAGEM DE POLÍMEROS**. Quim. Nova, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/bTLkNHwGnpsj4SwwjgLB49L/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em out.2023/jan.2024

[22] LEWANDOWSKI, K.; SKÓRCZEWSKA, K. **A Brief Review of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Recycling**. Polymers, v. 14, n. 15, p. 3035, 27 jul. 2022. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9332854/#B31-polymers-14-03035>>. Acesso em: out.2023/jan.2024

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

[24] BÜHL, R. **Options for poly(vinyl chloride) feedstock recycling. Results of research project on feedstock recycling processes**. *Plastics, Rubber and Composites*, v. 28, n. 3, p. 131–135, mar. 1999.

[25] ABRAMOV, V. V. **A Brief Analysis of Methods for Processing Waste Plastic Products Containing Polyvinyl Chloride**. *International Polymer Science and Technology*, v. 35, n. 11, p. 53–57, nov. 2008.

[26] GONDAL, M. A.; SIDDIQUI, M. N. **Identification of different kinds of plastics using laser-induced breakdown spectroscopy for waste management**. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 42, n. 13, p. 1989–1997, 14 nov. 2007.

[27] ANZANO, J. et al. **Classification of polymers by determining of C1:C2:CN:H:N:O ratios by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS)**. *Polymer Testing*, v. 27, n. 6, p. 705–710, 1 set. 2008.

[28] LEE, J.-K.; SHIN, J.-H. **Triboelectrostatic separation of pvc materials from mixed plastics for waste plastic recycling**. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 19, n. 2, p. 267–272, mar. 2002.

[29] ALMEIDA, Dráusio. **Substituição de estabilizantes a base de chumbo pelo cálcio-zinco no processo produtivo de tubos de PVC rígido**. 2005. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, UNESP, Ilha solteira, 2005.

[30] DITTA, A. et al. **A study of the processing characteristics and mechanical properties of multiple recycled rigid PVC**. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, v. 10, n. 4, p. 174–178, 1 dez. 2004.

[31] ARNOLD, J. C.; MAUND, B. **The properties of recycled PVC bottle compounds. 1: Mechanical performance**. *Polymer Engineering & Science*, v. 39, n. 7, p. 1234–1241, jul. 1999.

[32] ARNOLD, J.; MAUND, B. **The properties of recycled PVC bottle compounds. 2: Reprocessing stability**. *Polymer Engineering and Science*, v. 39, n. 7, p. 1242–1250, jul. 1999.

[33] DUANGCHAN, A.; SAMART, C. **Tertiary recycling of PVC-containing plastic waste by copyrolysis with cattle manure**. *Waste Management*, v. 28, n. 11, p. 2415–2421, nov. 2008.

[34] KAMEDA, T. et al. **Chemical modification of rigid poly(vinyl chloride) by the substitution with nucleophiles.** Journal of Applied Polymer Science, v. 116, n. 1, p. 36–44, 13 nov. 2009.

[35] PONCE-IBARRA, V.H; CADENAS-PLIEGO, G; PLOS-PIZARO, I; HUERTA, B. M. **Thermal degradation of poly(vinyl chloride) synthesized with a titanocene catalyst.** Polymer Degradation and Stability, v. 91, n. 3, p. 499–503, 1 mar. 2006.

[36] KEANE, M. A. **Catalytic conversion of waste plastics: focus on waste PVC.** Journal of Chemical Technology & Biotechnology, v. 82, n. 9, p. 787–795, 2007

[37] **Braskem apresenta ao mercado novas soluções de PVC reciclado.**

Disponível em:

<<https://www.braskem.com.br/detalhe-noticia/braskem-apresenta-ao-mercado-novas-solucoes-de-pvc-reciclado>>. Acesso em: 03 jan. 2024.

[38] LEADBITTER, J. **PVC and sustainability.** Progress in Polymer Science, v. 27, n. 10, p. 2197–2226, 1 dez. 2002.

[39] PIVA, A. M.; BAHIENSE NETO, M.; WIEBECK, H. **A reciclagem de PVC no Brasil.** Polímeros, v. 9, p. 195–200, 1 dez. 1999. Disponível em:

<<https://www.scielo.br/j/po/a/Jm6ydcrkTb83F9pfrtXpBb/?format=pdf&lang=pt>>.

Acesso em: out.2023/jan.2024