

# **ESTUDO DE DIFERENTES ADITIVOS PARA REDUÇÃO DO ODOR EM POLÍMERO POLIETILENO RECICLADO<sup>1</sup>**

Lorena Martins Meira – lorenammeira@gmail.com

Prof. Ms. Juliano Martins Barbosa (Orientador) – juliano.barbosa@mackenzie.br

## **RESUMO**

Desde a década de 70 a preocupação com tratamento do resíduo sólido urbano tem crescido significativamente, relacionado principalmente aos impactos financeiros, ambientais e respectivas alternativas em recuperar e revalorizar estes materiais. Uma das alternativas mais empregadas mundialmente de reutilização dos materiais é por meio da reciclagem mecânica, entretanto este processo pode causar odores desagradáveis, que no processo de limpeza ou extrusão convencional não podem ser removidas. Estes odores são provenientes de substâncias presentes em embalagens alimentícias, cosméticas e produtos, que com a temperatura e o tempo de extrusão, causam a mudança química na matéria, gerando compostos orgânicos voláteis que geralmente são os responsáveis pela geração e transporte dos odores. Utilizando o método cromatografia gasosa, é possível identificar qualitativamente e quantitativamente quais compostos orgânicos estão presentes no processo. Neste artigo foram utilizados autores que demonstraram quais os processos e aditivos para melhorar e bloquear a liberação de odores na fase de extrusão dos materiais recicláveis. Observa-se que aplicando modificações de desgaseificação durante a etapa de extrusão combinados com intervalos de temperatura podem diminuir o transporte de odores para a superfície assim como a utilização de adsorventes ou *scavengers* como a zeólitas naturais e sintéticas que podem reduzir significativamente a emissão de odores por meio da aprisionamento dos compostos orgânicos voláteis nas estruturas dos poros das zeólitas.

Palavras-chave: polietileno reciclagem, odor, cromatografia, desgaseificação, zeólitas.

## **STUDY OF DIFFERENT ADDITIVES FOR REDUCING THE ODOR OF RECYCLED POLYETHYLENE POLYMER**

### **ABSTRACT**

Since the 70s the concern with the treatment of urban solid waste has grown significantly, mainly related to the financial and environmental impacts and respective alternatives in recovering and revaluing these materials. One of the most used alternatives worldwide for reusing materials is through mechanical recycling, however this process can cause unpleasant odors, which in the conventional cleaning or extrusion process cannot be removed. These odors come from substances

---

<sup>1</sup> Artigo do Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Engenharia de Materiais, EE, UPM, São Paulo, 2021.

present in food packaging, cosmetics, and products, which with the temperature and the time of extrusion, cause the chemical change in the matter, generating volatile organic compounds that are generally responsible for the generation and transport of odors. Using the gas chromatography method, it is possible to identify qualitatively and quantitatively which organic compounds are present in the process. In this article, authors were used that demonstrated which processes and additives to improve and block the release of odors in the extrusion phase of recyclable materials. It is observed that applying degassing modifications during the extrusion step combined with temperature intervals can reduce the transport of odors to the surface as well as the use of adsorbents or scavengers such as natural and synthetic zeolites that can significantly reduce the emission of odors by trapping volatile organic compounds in the pore structures of zeolites.

Keywords: Recycling, polyethylene, odor, chromatography, degassing, zeolites.

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais pós-consumo começaram a ganhar importância em meados da década de 70 devido aos impactos ambientais e financeiros que cada vez mais ficaram em evidência. Estes impactos são derivados da produção excessiva de lixo, produtos com reduzida vida útil, consumo desenfreado, descarte incorreto e a falta de políticas sanitárias e de reutilização destes materiais. Com o avanço da tecnologia e o grande interesse comercial em como revalorizar este material descartado, a reciclagem vem sendo empregada com o objetivo de retornar a matéria prima para o ciclo produtivo em diversos setores, em grande escala de crescimento. Com estudos contínuos de como melhorar a performance do material reciclado (comparando com a matéria virgem) e o desenvolvimento de aditivos para minimizar as perdas de propriedades ou para combater algumas características que o material absorve durante o processo que pode impactar na produção e na comercial, como o odor.

O mercado de poliolefinas ocupa um espaço considerável no mercado de plástico e dos reciclados mundialmente, principalmente o PE – polietileno. Este polímero possui baixa densidade (comparado aos demais materiais), considerável resistência mecânica, facilidade em processamento, boa estabilidade química, baixo custo, e em temperaturas abaixo de 60 °C, são parcialmente solúveis em todos os solventes (COUTINHO, 2003). O polietileno foi sintetizado pela primeira vez em 1898 pelo químico Hans Von Pechmann, por meio do aquecimento de diazometano. O resultado deste experimento foi um pó branco de aspecto ceroso característico da cadeia  $\text{CH}_2$  e denominado polimetileno (PEACOCK, 2000). Atualmente grande parte do etileno é originada do craqueamento da nafta que é proveniente do petróleo, podendo também ser obtido do gás natural, gás do petróleo ou a partir da cana-de-açúcar, mais conhecido como Polímero Verde da empresa Braskem (BRASKEM, 2021).

Em 2019, a produção mundial de resinas termoplásticas foi de 359 milhões de toneladas e 366 milhões de toneladas de transformados, sendo o Brasil composto por 8,3 milhões de toneladas de resinas e 7,2 milhões de toneladas transformados plásticos. As principais resinas consumidas no Brasil, o PP – Polipropileno com 21% da produção, o PE – Polietileno corresponde à 12,7% PEAD, 11,8% PEBDL e 8,8% PEBD (ABIPLAST, 2019).

No âmbito de resíduos plásticos pós-consumo, em 2019 foram gerados cerca de 3,5 milhões de toneladas com o crescimento de 2% em relação ao ano de 2018, sendo que 1,3 milhões toneladas foram de resíduos reciclados categorizados em 52,5% doméstico, 19,5% não doméstico e 28% pós-industrial. No caso do consumo das resinas recicladas, o PEAD lidera no mercado de construção civil com 82% e PEBD para sacos para lixo, sacolas e plástico bolha com 25% (ABIPLAST, 2019).

Atualmente, tecnologias têm sido desenvolvidas para melhorar as etapas e a qualidade do produto reciclado, pois não há legislação específica para os polímeros reciclados, desta maneira, são tratados de forma similar à matéria virgem, com os mesmos limites de pureza, controle e propriedades para que impacte na saúde dos consumidores (exceto produtos reprocessados no mesmo processo de transformação) (SANTOS, 2004). Um dos grandes desafios é a presença de odores desagradáveis nas embalagens plásticas que podem impactar na indústria, principalmente a alimentícia e farmacêutica. Este odor é derivado de impurezas como madeira, celulose (rótulos, por exemplo), tintas de impressão, óleo ou gorduras (KUNSTSTOFFE INTERNATIONAL, 2021) que durante o processo de degradação do polímero na fase de extrusão, forma-se compostos orgânicos altamente voláteis, causando a mudança química e gerando odores que migram para o plástico (WYPYCH, 2017).

Atualmente há métodos que implementados podem diminuir a emissão e transporte do odor desagradável para a superfície. Por meio da extração dos gases dos compostos voláteis liberados por polímeros quando aquecidos ou por absorção pelos poros organofílicos que prendem moléculas de odor dentro de sua estrutura, estes dois métodos são conhecidos como desgaseificação, desodorizante/scavengers respectivamente (WYPYCH, 2017).

## **2 METODOLOGIA**

A metodologia aplicada será por meio de referências selecionadas virtualmente por meio de literaturas publicadas que abrangem o estudo de caso.

As literaturas selecionadas foram baseadas em estudos detalhados sobre polietileno pós-consumo em relação a temas como odor, mecanismos de transmissão, possíveis componentes geradores, caracterização dos odores por meios de métodos olfativos e cromatografia gasosa, assim como os aditivos e alteração de processos que possibilitem a melhora na propriedade odorífica no polímero.

Os resultados analisados serão a partir de estudos sobre a cromatografia gasosa para a identificação dos possíveis COV – Compostos Orgânicos Voláteis que poderão ser a origem dos odores desagradáveis ou marcantes em polietileno reciclado, bem como o impacto no polímero quanto a incorporação de aditivos e/ou mecanismos com o objetivo de diminuir a intensidade do odor.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

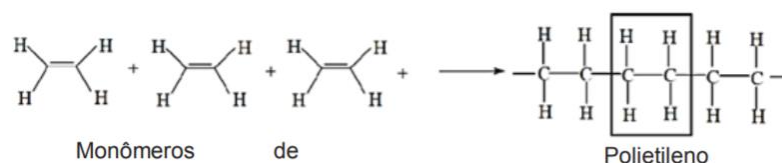
O estudo sobre os aditivos com a finalidade de melhorar o odor de polímeros reciclados é um crescente campo que tem atraído interesse e tem sido aplicado em questões que vão desde a fabricação de novos produtos até a busca por novas aplicações.

#### 3.1 POLIETILENO

Os PEs – polietileno faz parte da família das poliolefinas, possui morfologia simples, alta massa molar e estrutura parcialmente cristalina, o que está relacionado a cor clara tipo esbranquiçada e translúcida. A cristalinidade está associada a densidade, portanto quanto maior a densidade mais opaco será o polímero, quanto maior a o percentual de cristalinidade do polietileno, maior a sua densidade (BECERRA, 2016). Em condições normais, o PE não é tóxico podendo ser usado em produtos com contato direto com alimentos e farmacêuticos, porém certos aditivos podem ser agressivos (COUTINHO, 2003).

O PE é polimerizado por meio da adição, utilizando iniciadores oxigênio, peróxidos e hidroperóxidos e solventes como benzeno ou clorobenzeno (Figura 1). Esta adição ocorre por meio dos radicais livres a cada lado do monômero, onde será formada uma dupla ligação. O crescimento é dado pela ruptura da cadeia, e a liberação de dois elétrons os quais, são utilizados para formar uma nova ligação simples, com duas outras moléculas de etileno, de forma a obter macromoléculas de maior massa molecular. O crescimento ocorre por meio da ruptura da cadeia, liberando dois elétrons que serão utilizados para formar a nova ligação simples com duas moléculas de etileno, obtendo uma macromolécula de maior massa molecular (COUTINHO, 2003).

**Figura 1** - Diagrama esquemático da obtenção do Polietileno



Fonte: BECERRA (2016).

Atualmente há cinco diferentes tipos de polietileno, divididos entre as densidades: polietileno de baixa densidade - PEBD, polietileno de alta densidade - PEAD, polietileno linear de

baixa densidade - PELBD, polietileno de ultra alto peso molecular - PEUAPM e polietileno de ultrabaixa densidade – PEUBD. Os mais comerciais e reciclados são o PEBD e o PEAD, devido ao baixo custo de produção, empregabilidade em diversos processos e a facilidade em reprocessamento (COUTINHO, 2003).

### 3.2 RECICLAGEM

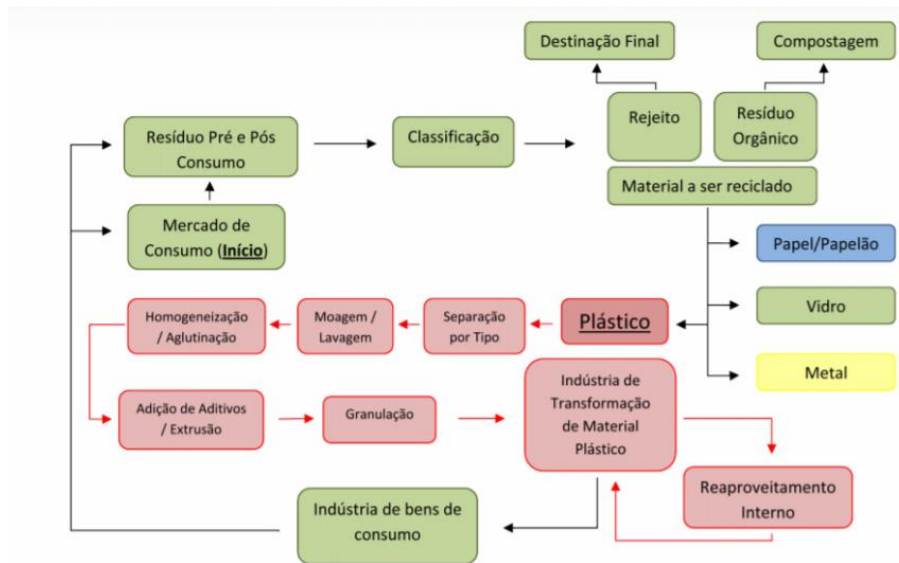
A reciclagem do lixo ou resíduo é definida como um processo em que um material já utilizado para seu propósito, descartado e separado do lixo seja reprocessado, reintroduzido ao processo produtivo e transformado em um novo produto, que pode ser semelhante ou com características diferentes ao inicial (WASSERMANN, 2006).

Segundo Wassermann (2006), atualmente há duas classificações para a reciclagem de plásticos: Primeira - mecânica, energética e química; segunda: primária, secundária, terciária e quaternária. A classificação para a reciclagem secundária remete a recuperação dos resíduos plásticos oriundos do lixo, encontrados em lixões, usinas de compostagem, coleta seletiva, sucata, entre outros. Este tipo de reciclagem se aplica principalmente a termoplásticos, onde representam cerca de 80% do total de plástico, devido a sua facilidade para remoldagem e reutilização (WASSERMANN, 2006)

A hierarquia de processamento do plástico é baseada na performance das qualidades e propriedades de cada material. A primeira na hierarquia é a reciclagem mecânica (Figura 2) de apenas um tipo de polímero, o que seria dificultado pelo nível de impurezas e outros tipos de polímeros inseridos na matéria. A segunda na hierarquia é a blenda, isto é, a mistura de dois polímeros que teria o desafio a separação entre eles e a qual polímero é o predominante. A terceira hierarquia é a blenda de vários tipos de polímeros, com e sem compatibilizantes. A quarta na hierarquia é a reciclagem química que irá promover a despolimerização dos plásticos e por último a queima do polímero gerando energia (WASSERMANN, 2006).

Cada etapa da reciclagem mecânica é determinante para que as propriedades dos polímeros recicláveis sejam aceitáveis quando comparadas a matéria virgem e são essenciais para determinar o comportamento do polímero no processamento e conseqüentemente no produto a ser comercializado. Na etapa de separação são removidos resíduos de vidro, madeira, papel, metal, outros polímeros – pigmentados, claros, com impressão, tintas, óleos, resíduos de alimentos sólidos; na etapa de limpeza ocorre a retirada das impurezas a níveis inferiores a 1% e para evitar a contaminação microbial (proliferação de microrganismos nos polímeros derivados do RSU) podem ser adicionados soluções com base na diferença de pH e posterior tratamento na etapa de extrusão (SPINACÉ, 2005; SANTOS, 2004).

**Figura 2 - Fluxo de reciclagem mecânica**



Fonte: SINDIPLAST (2011).

### 3.2.1 Odores na reciclagem

Durante e após a etapa de reprocessamento alguns resíduos (RSU) provenientes de materiais em contato com alimentos, cosméticos, produtos de limpeza, animal, entre outros, podem apresentar odores desagradáveis e intoleráveis devido às impurezas, contaminantes ou em razão da degradação que não foram eliminados na etapa de separação e/ou limpeza.

Neste reprocessamento dos polímeros, há a formação de compostos orgânicos altamente voláteis iniciadas pela degradação do polímero a altas temperaturas e cisalhamento, que os aditivos antioxidantes não conseguem atuar. Os materiais poliméricos absorvem os componentes voláteis dos materiais com os quais entraram em contato ou nas proximidades deles (WYPYCH, 2017). A princípio o processo de extrusão consegue eliminar os compostos com baixa massa molar, entretanto a de alta massa molar e menos voláteis migram para os polímeros. Geralmente os compostos voláteis são sulfurosos ou aminas derivadas de resíduos de madeira, celulose, rótulos, tintas, impressão, óleo, gorduras, silicone e borracha.

### 3.2.2 Mecanismos de transporte - COV - Compostos Orgânicos Voláteis (VOC - Volatile Organic Compounds)

Os mecanismos de formação de odores e transporte de componentes são os causadores de odores que estão inseridos no material e que em certo momento aparecem na superfície e são evaporados. Segundo Wypych (2017), temos nove mecanismos: biodegradação, temperatura e tempo, exposição à luz, irradiação gama, migração, lixiviação, particionamento, dispositivo de liberação de odor e COV - compostos orgânicos voláteis. Os compostos orgânicos voláteis (COV)

incluem a maioria dos solventes, lubrificantes e combustíveis em geral, sendo comumente emitidos por indústrias químicas e petroquímicas.

De acordo com Schirmer (2004) os compostos orgânicos possuem elevada pressão de vapor, são facilmente vaporizados às condições de temperatura e pressão ambientes, pontos de ebulição numa faixa de 50 a 260 °C. A maioria dos hidrocarbonetos, incluindo orgânicos nitrogenados, clorados e sulfurados são designados como COV. Normalmente, os compostos orgânicos voláteis podem ser divididos em três grupos com base na volatilidade definida por sua temperatura de ebulição ( $T_b$ ): compostos orgânicos muito voláteis ( $T_b < 100^\circ \text{C}$ ), orgânicos voláteis compostos ( $100^\circ \text{C} < T_b < 240^\circ \text{C}$ ) e compostos orgânicos semi-voláteis ( $240^\circ \text{C} < T_b < 400^\circ \text{C}$ ).

Wypych analisou do ponto de vista da origem e composição química os odores de vários polímeros de forma julgamental, demonstrando exemplos na Tabela 1, as fontes de odor, produtos nos quais o odor foi detectado e a composição química dos odorantes que provavelmente causaram o odor. Para identificações como ‘água potável’, ‘água’, entre outros ocorreu migração de componentes orgânicos voláteis (VOC) para a água ou foram submetidos a algum mecanismo formação e transporte.

**Tabela 1** - Fonte de odores

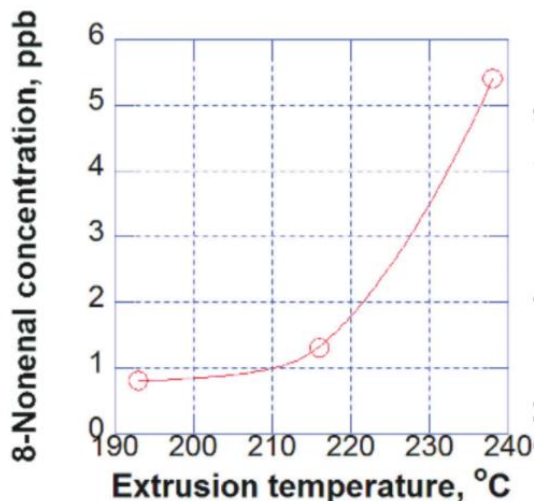
<b>Odor</b>	<b>Fonte</b>	<b>Produtos</b>	<b>Possíveis odorantes</b>
Doce e frutado	PEAD	Água	Etil propano
Semelhante a flores	Tubo de PEAD	Água	Fenol
Gramíneas (grama)	PP		hexanal, (Z) -hex-3enal
Petróleo/Fenólico	Tubos de PVC	Água potável	cicloheptano
	PET garrafas		Benzeno, tolueno, xileno
Plástico	PEBD	Comida	1,3-di-tert-butilbenzeno
	PE	Comida e bebidas	8-nonenaL
Químico	PEAD	Água	Ciclohexanona, cicloheptanon
Gordurosas, oleosas, cerosas ou amarga	PEBD		1,3-di-terc-butilbenzeno,

Fonte: adaptado (WYPYCH, 2017).

Segundo Sanders (2005, p. 53 apud Wypych, 2017, p. 51) o polímero PEAD usado em embalagens pode transportar alguns de seus componentes voláteis e migrar para os alimentos e bebidas, a qual irá adquirir odor característico de “plástico”. O composto Nonenal é um dos principais componentes voláteis que influenciam esse odor de “plástico”. A Figura 3 mostra que com o aumento da temperatura de extrusão, a concentração de 8-nonenal em PEAD aumentou, portanto, a concentração é acelerada com o aumento da temperatura. Este composto é o mais

importante causador de odor no PEAD/PEBD oxidado. Outro dado importante é que polímeros extrudados possuem odor mais intenso do que polímeros moldados por injeção, mesmo possuindo a mesma concentração, pois o tempo de residência na extrusão foi maior, o que afetou a decomposição do material.

**Figura 3** - Efeito da temperatura de extrusão em 8- nonenal -concentração final em amostras de PEAD



Fonte: SANDERS (2005, p. 53 apud Wypych, 2017, p 51).

### 3.2.3 Mecanismos de remoção de odores

Segundo o autor Wypych, há 17 formas de remoção dos odores aplicáveis aos mais diversos materiais e soluções: Ozonização, Oxidação, Micro oxigenação, Formação Complexa, Coagulação, Biodegradação, Enzima de Micro-organismo, Biofiltração, Fotocatálise, carvão ativado, *Abscetes* (Desodorizante), *Scavengers*, Filtros, Máscaras de Odores, Remoção de Odores e por último Desgaseificação e Adsorventes. Estes últimos serão explorados mais a frente neste trabalho.

Conforme o aumento no nível de contaminação e de componentes voláteis no fluxo do material fundido reciclado, são aplicadas etapas de desgaseificações no processo de extrusão. O processo de desgaseificação em extrusoras tem como objetivo extrair os gases dos compostos voláteis liberados por polímeros quando são aquecidos. Este processo ocorre pela diferença de pressão ou com parafuso duplo acoplado com a unidade à vácuo, que irá aumentar a eficiência da desgaseificação em aplicações difíceis. Além de reduzir a emissão do odor, a desgaseificação proporciona vários benefícios para o processo: reduz o teor de umidade residual, altera a aparência visual, afeta as propriedades mecânicas, evita bolhas ou formação de espuma e homogeneiza o produto.

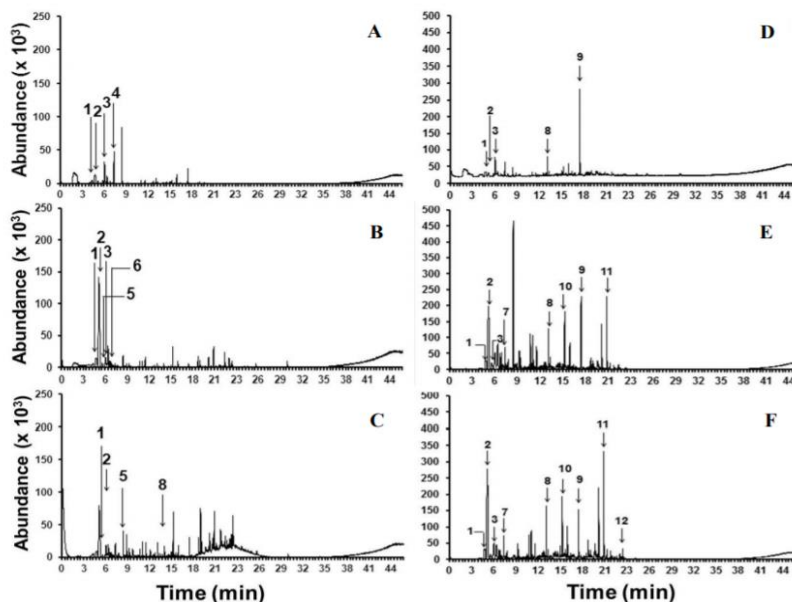
O método adsorvente, tem por finalidade a redução ou eliminação de odores para produtos à base de poliolefinas por meio da adição de compostos porosos, geralmente zeólitas. Estes compostos têm como objetivo a redução do odor a partir da absorção dos materiais VOC nas estruturas dos poros.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em 2014, Castro apresentou estudo de caso que revelou mais de 30 compostos orgânicos voláteis diferentes em poliestireno expandido – EPS pós-consumo e que a liberação destes compostos está relacionada a temperatura em que o polímero é submetido. Este estudo foi baseado em amostras de EPS oriundas de pratos, recipientes para comida e sopas obtidos em lojas comerciais de Cartagena – Colômbia. O material foi cortado em pequenos pedaços ( $\cong 0,05$  g), inseridos no *headspace*. A microextração em fase sólida (SPME) foi usado para a extração de analitos empregando um polidimetilsiloxano (PDMS) de 100  $\mu$ m fibra. As fibras do SPME foram inseridas nos frascos e aquecido em temperaturas específicas (55 - 85 ° C, aumentando 10 ° C) por 30 min para liberar produtos químicos, levando-se em consideração a temperatura do alimento quando colocado nestes recipientes de uso doméstico. Imediatamente após o processo de extração, a fibra SPME foi removido do frasco e transferido para o injetor do cromatógrafo de gás para completar dessorção térmica, permitindo a liberação e análise de VOCs por meio do GC/MS, conforme Figura 4.

**Figura 4.** Cromatogramas SPME-GC / MS típicos de produtos baseados em EPS. Recipientes de sopa (A, D), recipientes para alimentos (B, E) e pratos (C, F) nas temperaturas de extração de 55 ° C e 85 ° C, respectivamente. 1. Etilbenzeno. 2. Estireno. 3. Benzaldeído. 4. Benzeno, (1,1-dimetiletoxi). 5. Cumene. 6. Benzeno, (1-metilpropil). 7. Acetofenona. 8. Tetradecano. 9. Ftalato de dietilo. 10. Pentadecano. 11. Benzeno, 1,1' - (1,2-ciclobutanodil) bis, trans. 12. Nonanal.



Fonte: CASTRO (2014).

A análise cromatográfica de COVs revelou a presença de pelo menos 30 compostos comuns, sendo que na temperatura de 85°C as maiores concentrações foram benzaldeído, pentadecano, tetradecano, etilbenzeno, cumeno, acetofenona e estireno, liberados em pelo menos 50% de todos os

materiais amostrados. A 55°C, em média, 19 compostos foram detectados enquanto a 85°C esse número aumentou para 55 compostos, o que deixa claro a dependência entre compostos voláteis liberados com o aumento da temperatura, o que poderá variar de acordo com as condições de processamento, aditivos e os processos de transformação dos materiais.

Considerando-se a influência direta da temperatura com a liberação de compostos voláteis e que durante o processo de extrusão ocorre liberações de odores desagradáveis causados pela degradação do polímero com o comportamento térmico, a pesquisadora alemã Strangla (2019), comparou a intensidade dos odores emitidos por PEAD – polietileno de alta densidade reciclado submetidos a um reator especial de descontaminação por diferentes tempos. Após o processo de extrusão com descontaminação desgaseificada, as amostras foram submetidas a um reator de descontaminação como etapa adicional de purificação dos *pellets* reciclados a qual envolve altas temperaturas, agitação e fluxo de ar quente.

Neste estudo, utilizou-se a mistura plástica PEAD pós-consumo de embalagens, sem impressões e cor natural (amarelada). Esta mistura passou por reciclagem mecânica convencional – triagem, classificação, moagem, lavagem em flocos, filtração, homogeneização e desgaseificação para posterior adição no reator de descontaminação. Cada conjunto de amostras foram submetidas a 0, 2, 4, 5 e 7 horas no reator para remoção do odor em níveis aceitáveis. A partir do ensaio com CG-MS – cromatografia gasosa utilizando gás metano com pureza de superior a 99,85% como gás base, foram identificados mais de 40 regiões odoríficas, sendo compostos voláteis como ácido acético, ácido dodecanóico (ácido láurico – graxo), ácido butanoico, etil-2-metil butanoato, octanal, 2-metoxinaftaleno, 1-octen-3-one entre outros.

Após o ensaio, foi realizada a avaliação sensorial dos *pellets*, que consiste no julgamento de 19 avaliadores treinados (reconhecer e descrever caracteres de odor de cerca de 150 odorantes conhecidos de acordo com a linguagem do odor) que a partir de amostras destiladas para a caracterização dos constituintes odoríficos, classificou a intensidade geral do odor das amostras no intervalo de 0 (sem odor) a 10 (odor muito forte) e a qual odor se relaciona.

Conforme tabela 2, foram identificados 32 odores ativos diferentes, mas odores como frutados, cheirosos de sabão e de flores eram dominantes em todas as amostras. Odores como de gordura foram identificados nas amostras principalmente para compostos de aldeído (componentes 9, 13, 15).

**Tabela 2.** Caracterização dos odorantes por meio de cOEDA em destilados solventes de diclorometano das cinco amostras de pellets reciclados de HDPE

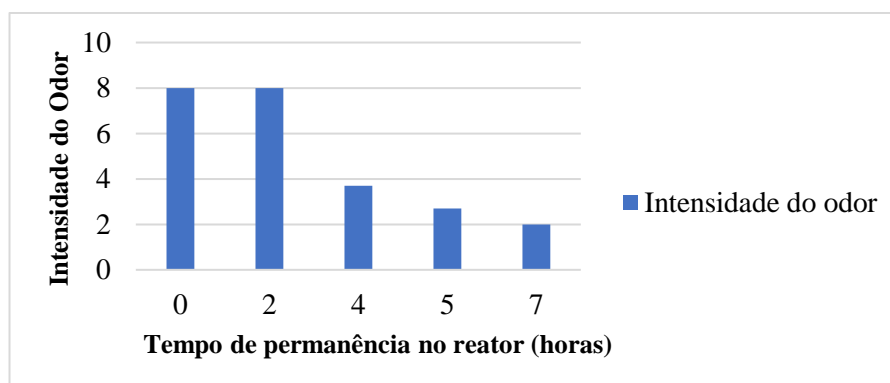
Componente	Odorante	Sensação odorífica
1	etil-2-metil butanoato	frutado
2	propil-2-metil butanoato	frutado
3	1,8-cineol	semelhante ao eucalipto
4	octanal	ensaboadado, tipo cítrico
5	1-octen-3-ona	semelhante a cogumelo
6	2-acetil-1-pirrolina	tipo pipoca
7	(e) -oct-2-enal	gordura
8	ácido acético	como vinagre
9	(e) -não-2-enal	gordura
10	linalol	ensaboadado, tipo cítrico
11	ácido butanóico	suor
12	Ácido 2/3-metilbutanóico	suor
13	(e, e) -nona-2,4-dienal	gordura
14	$\alpha$ -damascona	como suco de maçã
15	(e, e) -deca-2,4-dienal	gordura
16	(trans) -anetol	anis
17	$\alpha$ -isometilionona	rosa
18	acetato de verdil	tipo banana
19	$\beta$ -ionona	semelhante a violeta
20	propionato de verdil	tipo banana
21	1-metil- $\beta$ -iononad	florido
22	(trans) -4,5-epoxi- (e) -dec-2-enal	metálico
23	<i>p</i> - anisaldeído	ensaboadado
24	<i>p</i> - cresol	fecal, semelhante a estábulo de cavalo
25	isômero de metilciclomircetona	ensaboadado
26	$\gamma$ -decalactona	como perfume, sabão
27	álcool patchouli	mofado
28	2-metoxinaftaleno	tipo amêndoa
29	sotolone	picante, saboroso
30	$\gamma$ -undecalactona	ensaboadado, tipo pêssego
31	$\gamma$ -dodecalactona	como perfume
32	ácido dodecanóico	ensaboadado

Fonte: Adaptado STRANGLA (2019).

Um ponto importante a ser colocado é o composto 2-metoxinaftaleno (28). Este composto foi mencionado por Strangla (2019 apud WIDÉN et al.) como um dos principais odorante responsável pelo odor doce florido intenso encontrados em garrafas de águas minerais e de refrigerantes PET. Alguns autores indicam que este composto provavelmente se originou do uso indevido das garrafas para agentes de limpeza e detergentes que contêm este odor como uma fragrância. Cabe lembrar que a principal fonte de contaminação dos frascos de PEAD são as migrações de compostos voláteis derivados de fragrâncias de detergentes e produtos de limpeza. Outro fator importante, são os compostos ácido dodecanóico e octana que possivelmente são resultados da oxidação de polietileno, derivados de ácidos graxos que são usados como aditivos na produção de materiais plásticos.

De modo geral, a ordem de intensidade de odor alta para baixa detectada pelos avaliadores demonstram correlação significativa do odor com o tempo de residência e extensão do tratamento térmico quando submetidos ao reator, conforme resultados na Figura 5.

**Figura 5** - Intensidade do odor de pellets de PEAD reciclados aplicados em diferentes períodos de descontaminação



Fonte: STRANGLA (2019).

Os *pellets* reciclados os quais não passaram pelo processo adicional possuem a mesma intensidade odorífica dos *pellets* que submetidos ao reator por duas horas. Desta forma, podemos observar que a liberação de COV tanto no processo de extrusão via reciclagem mecânica quanto de reator de descontaminação tendem a possuir o mesmo comportamento odorífico. Entretanto nas amostras a partir de quatro horas de descontaminação, a intensidade do odor foi continuamente decrescente. A amostra que residiu quatro horas apresentou intensidade de 3,7, seguido por 2,7 para cinco horas e 2,0 para sete horas, assim chegando a níveis aceitáveis de intensidade, porém nenhuma amostra, mesmo após sete horas de descontaminação o odor foi reduzido em sua totalidade.

Um ponto interessante em relação a concentração do odor com o tempo de residência é que em alguns compostos voláteis, como o ácido dodecanóico, a concentração odorante após duas horas era superior ao inicial. Este comportamento também é citado no *Handbook of Odors in Plastic Materials* do George Wypych (2017), a qual o autor relaciona que o processo de múltiplas degaseificações em poliolefinas recicladas podem reduzir as emissões de odores em até 37% se aplicadas até três vezes, porém na quarta vez a concentração aumenta devido ao processo de degradação causados pelo carregamento térmico múltiplo do odor.

É notável que a concentração de odorantes inicial e residual final dos *pellets* foi reduzida, demonstrando a eficiência da descontaminação adicional (Tabela 3). Comparando-se nove amostras, a eficácia do procedimento ficou entre 51,03% a 99,03%, respectivamente o linalol (10) e (trans) -anetol (16).

**Tabela 3** - Eficiência de descontaminação, peso molecular, ponto de ebulição e log K<sub>ow</sub> e respectivos odorantes

Odorante	Eficiência da descontaminação (%)	Peso molecular (g/mol)	Ponto de Ebulição 760 mm Hg [° C]	K <sub>ow</sub> <sup>a</sup> 25°C
(trans) -anetol	99,3	148,2	234	3,3
linalol	97,1	154,3	198	2,7
2-metoxinaftaleno	97,1	158,2	274	3,5
γ-undecalactona	94,7	184,3	258	2,2
acetato de verdil	94,5	192,3	297	3,3
β-ionona	90,6	192,3	271	4,0
octanal	85,1	128,2	171	2,7
ácido dodecanoico	64,0	200,3	299	4,2
( e ) -oct-2-enal	51,0	126,2	206-208	2,6

<sup>a</sup> K<sub>ow</sub> é definido como a relação da concentração em equilíbrio de um contaminante orgânico na fase octanol em relação à concentração do contaminante na fase aquosa, assim compostos químicos com baixo K<sub>ow</sub> tendem a distribuir em água ou amplitude do ar. (AGOSTINHO, 2006)

Fonte: STRANGLA (2019).

Estes resultados indicam que odorantes com altas concentrações não se relacionam com alta eficiência de descontaminação, assim como suas respectivas concentrações diminuem em graus diferentes, portanto o peso molecular, pontos de ebulição, aditivos assim como o histórico de processamento quanto a degradação ou oxidação devem ser levados em consideração, pois influenciam na degradação do polietileno e conseqüentemente na intensidade do transporte de odores (WYPYCH, 2017; STRANGLA, 2019).

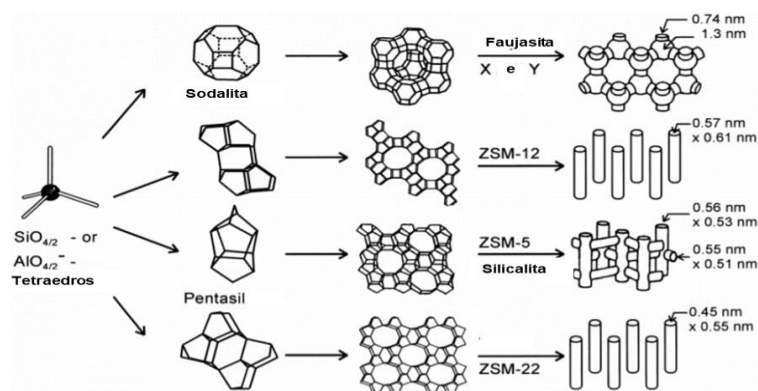
Assim como a desgaseificação, Wypych (2017) citou que o uso de zeólitas é outro método eficiente de desodorizar o polietileno. As zeólitas são silicatos de alumínio hidratados de origem natural e sintética que possuem alta grau de hidratação, estabilidade cristalina, adsorção de gases, baixa densidade entre outras propriedades (RIBEIRO, 2001; LUZ, 1994).

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos em cavidades em regiões onde exista atividade alcalina vulcânica ou hidrotermais (LUZ, 1994). De acordo com Internation Zeolite Association (2021), existem mais de 60 tipos de zeólitas encontradas em países como China, Cuba, Nova Zelândia, Irã, Croácia etc., sendo as mais comercializadas as clinoptilolitas e modernitas. Com o avanço tecnológico, as indústrias necessitavam de zeólitas com propriedades específicas e com grau de pureza superior comparadas com as zeólitas naturais, que apresentam composições químicas diferentes dependendo da região de extração. Entre os anos de 1949 e 1954, foram sintetizadas as zeólitas sintéticas faujasitas X e Y (que possuem o comportamento semelhante aos naturais) e as novas estruturas como a zeólita A, que não possui a configuração semelhante os naturais. Atualmente existem mais de cento e cinquenta zeólitas sintéticas disponíveis no mercado e amplamente utilizadas em processos catalisadores em indústrias petroquímicas, sendo as zeólitas A e X de maior utilização pois possuem poros e cavidades

relativamente grandes comparados a outros tipos de zeólitas, o que possibilita grande aplicabilidade (CHAVES, 2014; IZIDORO, 2013).

Conforme Figura 6, estruturalmente estes materiais possuem o arranjo tridimensional de tetraedros TO<sub>4</sub> (sendo T igual a Si ou Al) ligados por átomos de oxigênio para formar estruturas maiores e redes cristalinas. Possuem canais e cavidades interconectados de dimensões moleculares, compostos de íons de compensação, moléculas de água, sais entre outros. Este tipo de material possui a estrutura microporosa o que resulta em uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa, assim permitindo a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, porém esta propriedade é limitada devido a molécula ingressante possuir dimensões inferiores ao dos poros (com dimensões definidas) da zeólitas, que varia de uma zeólita para outra (RIGO, 2009).

**Figura 6** – Construção de diferentes estruturas zeolíticas a partir da unidade primária de construção



Fonte: WEITKAMP (2000).

No caso dos odores, a zeólita é capaz de capturar e imobilizar as moléculas de odor dentro de sua estrutura de poros organofílicos, pois possui uma peneira molecular altamente seletiva na absorção de compostos voláteis, como aldeídos e cetonas. As zeólitas são diferentes de outros métodos de remoção odorífera, pois possui capacidade de absorção mesmo em presença de água assim como absorver muitos compostos que estão abaixo do nível aceitação de detecção (VILLBERG et al.; 1998). Importante ressaltar que a eficiência da propriedade de adsorção das zeólitas está relacionada com as razões Si/Al, os tipos de cátions trocadores, estruturas de poros e acidez (KIM e AHN, 2011).

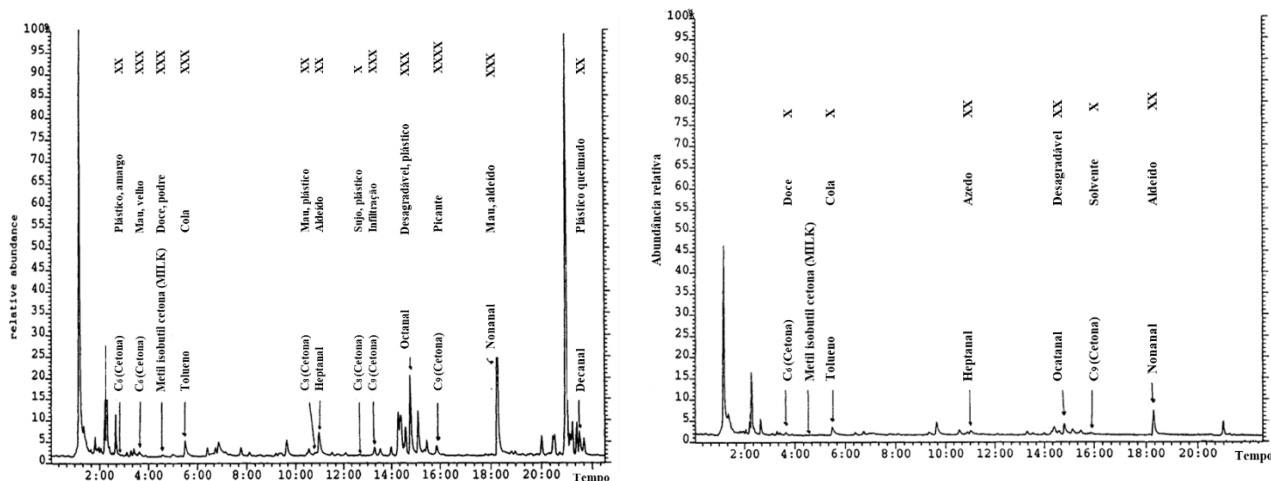
De acordo com Bledzki (1999, p. 18 apud WYPYCH, 2017, p. 189), o percentual de zeólita adicionado ao polietileno de alta densidade é um fator determinante na eficiência da remoção do odor. O estudo de caso, demonstrou a redução de 46% das substâncias odoríficas com a adição de 20% p/p de zeólita na fase de extrusão, importante ressaltar que o aumento da concentração de zeólitas (naturais ou sintéticos) na matéria prima acaba resultando em um ligeiro aumento da

estabilidade térmica e da temperatura de degradação de alguns compósitos como PP ou PE (KIM, 2008, p. 110 apud WYPYCH, 2017, p. 192).

Outro estudo de caso sobre a importância do percentual de zeólitas foi realizado pelo Departamento de Química da Universidade de Jyväskylä (Finlândia) e publicado pela *Polym. Eng. Sci.* em 1998. Neste artigo, foram utilizadas quatro amostras em forma de *pellets* contendo uma mistura de PEAD com diferentes percentuais de zeólitas (%p/p): 0,10; 0,15; 0,20 e 0,30. Cada *pellet* foi inserido em água ultrafiltrada e agitado por 4 horas à temperatura ambiente (25°C). Após este período foram retiradas quatro amostras de água (para cada *pellet* de diferente percentual de zeólita) para posterior análise de compostos voláteis e suas respectivas concentrações, por meio do ensaio CG-MS (Cromatografia Gasosa).

O ensaio demonstrou cerca de 91 compostos voláteis, pertencentes principalmente a grupos de hidrocarbonetos (alcanos, alquenos) e compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas), porém um fator importante no ensaio foi a presença de um odor desagradável (de acordo com os autores ‘um mau cheiro’) e seu comportamento com os diferentes percentuais de zeólita relacionado a cetonas e aldeídos, conforme demonstrado pela Figura 7.

**Figura 7** - Total de cromatogramas de íons (TICS) de águas lixiviadas de pellets com 0,10% e 0,30% respectivamente



Fonte: VILLBERG et al. (1998).

Conforme Tabela 4, estes compostos foram identificados como os aldeídos heptanal, octanal, nonenal e decanal e as cetonas 3,3-dimetilciclobutanona ( $C_6$  cetona), metil isobutil cetona (*MIK*), 3,4-dimetil-2-hexanona ( $C_8$  cetona) e isopropilciclohexanona e 4,6-dimetil-5-hepten-2-ona ( $C_9$  cetonas).

**Tabela 4** – Concentrações de compostos de sabor estranho em lixiviados (mg/L)

Composto	Concentração de zeólitas (% p/p) x concentração em mg/L			
	0,10	0,15	0,20	0,30
metil butenona C <sub>6</sub>	0.002	0.001	-	-
dimetilbutanona C <sub>6</sub>	0.008	0.006	0.005	0.003
metil isobutil cetona (MIK)	0.002	0.0012	0.0013	0.0006
metil heptadienona C <sub>8</sub>	0.003	0.001	0.001	-
heptanal aldeído	0.05	0.03	0.03	0.01
dimetilhexanona C <sub>8</sub>	0.002	0.001	0.001	0.001
dimetilheptenona C <sub>9</sub>	0.009	0.005	0.006	0.004
octanal aldeído	0.13	0.06	0.07	0.03
isopropil hexanona C <sub>9</sub>	0.010	0.005	0.007	0.003
nonenal aldeído	0.27	0.12	0.11	0.04
decanal aldeído	0.036	-	-	-
<b>TOTAL</b>	<b>0.52</b>	<b>0.23</b>	<b>0.23</b>	<b>0,9</b>

Fonte: VILLBERG ET AL. (1998).

Como é possível notar, alguns compostos foram detectados apenas em *pellets* com baixo teor de zeólitas como no caso do decanal e o odor ou mau cheiro foi reduzido ou até eliminado progressivamente com a quantidade máxima de zeólitas, como a acetona C<sub>8</sub> (metil heptadienona) ou o C<sub>6</sub> (metil butenona), que a partir da sua adição com 0,15 % foi suficiente para remover total o composto volátil do PEAD, entretanto mesmo com a carga máxima de zeólitas apenas três dos onze compostos voláteis foram eliminados.

O odor mais forte era causado pelo componente isopropil hexanona com um odor caracterizado como ‘picante’, o qual reduziu notavelmente (de 0,010 para 0,003 mg/L, três vezes menor) utilizando a quantidade máxima de zeólita (0,30%) até alcançar um odor fraco caracterizado como ‘solvente’, conforme demonstrado pela Figura 7. A concentração final que iniciou em 0,52 gm/L terminou em 0,9 gm/L com a máxima dosagem de zeólitas, demonstrando que houve a diminuição do odor, mas não sua eliminação completa.

É válido ressaltar que os autores do estudo de caso em questão não especificaram qual tipo de zeólita foi adicionada ao PEAD para a formulação dos *pellets*. Entretanto a seleção da zeólita a qual deverá ser adicionada ao processo é um fator determinante para a eficiência do resultado esperado.

Kim e Ahn (2017) estudaram sobre os aspectos de adsorção dos compostos voláteis dos aromáticos (benzeno, tolueno, ortoxileno, metaxileno, p-xileno), álcoois (metanol, etanol, isopropanol) e cetona (metiletil-cetona – MEK) em zeólitas mordenita e faujasita do tipo X ou Y, conforme Tabela 5. A mordenita possui 12 membros de oxigênio com diâmetro livre de 6,4 até 7,0 e 8 membros de oxigênio, com seção transversal elíptica de 2,6 Å até 5,7 Å e 3,7 Å até 4,8 Å, enquanto a faujasita possui 12 membros de oxigênio com diâmetro livre de 7,4 Å até 13 Å (livre).



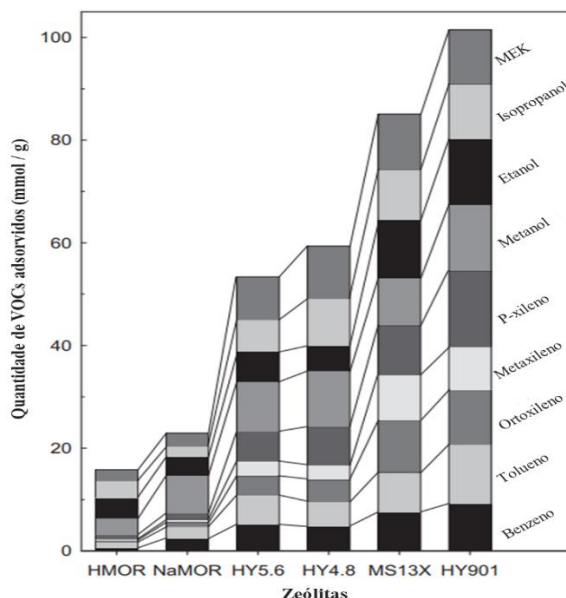
**Tabela 5** – O símbolo e as características físicas de vários zeólitas usados neste estudo

Zeólita	Nome comercial	Símbolo	Volume total do poro (cm <sup>3</sup> /g)
Mordenita	Z-HM10(2) (JRC)	HMOR	0,087
	TSZ-640NAA	NaMOR	0,162
Faujasita (Y)	Z-HY5.6 (2) (JRC)	HY5.6	0,228
	Z-HY4.8 (JRC)	HY4.8	0,284
	HY901 (Zeolyst)	HY901	0,298
Faujasita (X)	13X (Aldrich)	MS13X	0,215

Fonte: adaptado KIM E AHN (2017).

Este estudo demonstrou a dependência do tamanho e volume dos poros dos tipos de zeólitas com a eficiência na adsorção dos compostos voláteis. Conforme é observado na Figura 8, a zeólita HY901 foi a que apresentou maior capacidade de absorção, pois possui o maior volume de poros comparando com as demais zeólitas faujasitas, sendo que as faujasitas possuem o melhor desempenho do que a mordenitas, pois detém o maior tamanho de canal. Os elementos álcoois como metanol ou etanol possuem os diâmetros na faixa de 3,8 a 5,3Å, o que explica o porquê foram adsorvidos com facilidade na mordenitas (faixa de 2,4 a 7,0Å), em contrapartida para os aromáticos como o benzeno ou o tolueno o processo foi mais dificultoso pois seu diâmetro é pouco superior, variando de 5,8 até 6,8Å.

**Figura 8** - Variação da quantidade de VOCs adsorvidos em vários zeólitas a 25 C



Fonte: KIM E AHN (2017).

O tolueno foi um composto volátil contido em ambos os estudos de casos (Villberg et al, 1998 e Kim e Ahn, 2017), sendo que este composto tem o comportamento de adsorção diferente

dependendo da zeólita que é adicionada ao processo. Conforme o estudo de Kim e Ahn (2017), a adsorção inicial entre a zeólita MS13X foi de 3,7 mmol/g enquanto a HY901 foi de 11,6 mmol/g, o que demonstra efeitos diferentes de adsorção, devido a porosidade da HY901 ser superior a MS13X.

Fatores como a identificação dos compostos voláteis gerados no processamento do polímero acompanhado da concentração e a estrutura da zeólita adicionada ao fluxo são importantes para a eficiência na remoção do odor em polímeros, pois o tempo e a capacidade de eliminação tem forte relação com o tamanho (diâmetro dos compostos voláteis com diâmetro e volume dos poros) dos compostos envolvidos no processo.

## **5 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Atualmente o polímero reciclado faz parte de uma série de cadeias produtivas, desde alimentícias a reutilização no próprio ciclo industrial. É notório que os polímeros, principalmente polietileno reciclado possui características semelhantes às matérias primas virgens, principalmente as que serão destinadas para contato alimentício. Neste quesito, o estudo sobre odores em materiais reciclados e a como combatê-los são de extrema importância, pois poderão afetar diretamente na qualidade do produto a ser comercializado e assim na segurança de que o cliente final está consumindo um produto com características regulamentadas e aceitáveis.

O uso de processos adicionais, principalmente de desgaseificação na linha de reciclagem mecânica provou ser eficaz na redução de transporte dos componentes voláteis para a atmosfera em contato, que são os responsáveis pela liberação de odores no PEAD reciclado. Com o controle de etapas de desgaseificação, foi possível reduzir a intensidade odorífica de oito para dois de acordo com a escala julgamental dos avaliadores treinados, entretanto há compostos voláteis a qual sua intensidade foi superior a inicial após o tratamento de duas horas, o que demonstra que cada composto se comporta de forma diferente aos demais e que há mais dependência em seu peso molecular e na temperatura de ebulição comparando-se a intensidade ou a qual odor se caracteriza, portanto quanto maior sua massa molecular e temperatura de ebulição, mais processos de desgaseificação ou outros métodos de remoção serão necessários (STRANGLA, 2019).

Outro método eficiente de remoção do odor é por meio do emprego de zeólitas. Estas tem o poder de adsorção em seus poros, os compostos voláteis que transportam o 'mau cheiro' até a atmosfera. O trabalho publicado por Villberg et al (1998) e Kim e Ahn (2017) se complementam em evidenciar como o alinhamento entre a concentração e o tipo de zeólita agregado a análise dos compostos voláteis gerados poderá beneficiar a remoção de odor de maneira mais eficaz, demonstrando que a adsorção de álcoois como metanol e etanol é facilitada em mordenitas mas aromáticos como o benzeno ou o tolueno e cetonas (MEK) são prejudicados ou não possuem o

desempenho semelhante aos álcoois respectivamente. Este comportamento é justificado devido ao diâmetro dos álcoois serem inferiores aos dos aromáticos e cetonas, o que resulta em maior adsorção nas modernitas. Todavia, a adsorção de compostos aromáticos como isopropil hexanona no PEAD dependem da concentração de zeólitas adicionada, pois com a adição de 0,30% p/p, a concentração do composto volátil foi reduzido em três vezes quando comparado ao percentual inicial de concentração.

Na análise de adsorção foi possível concluir que as zeólitas faujasitas possuem maior poder de adsorção, pois possuem diâmetros maiores que as modernistas, mas mesmo em zeólitas pertencentes a mesma família há diferenças na concentração da adsorção, como no caso da faujasitas Y e X, onde a adsorção inicial do tolueno foi superior utilizando a HY901 quando comparada com a MS13X.

É importante ressaltar que assim como o estudo de caso de Strangla (2019) e de Villberg et al (1998), muitos componentes odoríficos não foram passíveis de eliminação completa, como no caso nonenal, que mesmo em sua redução ainda temos um percentual (mesmo que aceitável) de odor no polímero, demonstrando a necessidade de variação de métodos de adsorção dos compostos voláteis gerados em polímeros.

Os processos de remoção do odor em polímeros reciclados durante a reciclagem mecânica tem papel importante na qualidade e na revalorização desta matéria prima no mercado. Desta forma, é essencial o desenvolvimento de mais estudos envolvendo processos de desadoração em polímeros assim como detalhar quais os possíveis impactos nas propriedades mecânicas e térmicas destes materiais quando aplicadas diferentes concentrações de zeólitas para que tenhamos um produto cada vez mais competitivo com as matérias primas virgens.

## REFERÊNCIAS

AGOSTINHO, A.D; FLUES, M. **Determinação do coeficiente de distribuição (kd) de benzo(a)pireno em solo por isotermas de adsorção.** Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Cidade Universitária. São Paulo. Brasil. 2006.

ABIPLAST. **Perfil 2019.** São Paulo - SP. Disponível em: < [http://www.abiplast.org.br/wpcontent/uploads/2020/09/Perfil\\_2019\\_web\\_abiplast.pdf](http://www.abiplast.org.br/wpcontent/uploads/2020/09/Perfil_2019_web_abiplast.pdf) >. Acesso em 06 de fev. de 2021.

BECERRA, A. R.C. **Caracterização de PEAD antes e após envelhecimento em diferentes meios e condições.** Dissertação de Mestrado em engenharia. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC – Rio. Rio de Janeiro. 2016.

BLEDZKI A K, KESSLER A, LIESER J, **Polym. Testing**, p. 18, 63-71, 1999.

BRASKEM. **Como é produzido.** Disponível em . Acesso em 12 de fev. de 2021.

CASTRO, N.P; GALLARDO, K.C.; VERBEL, J.O. **Identification of volatile organic compounds (VOCs) in plastic products using gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS).** University of Cartagena, Cartagena, Colombia. School of Pharmaceutical Sciences, 2014

CHAVES, T.F. **Síntese e avaliação catalítica das zeólitas com estrutura BEA, MFI e MTW na reação de Knoevenagel.** Tese (Doutorado). Doutor em engenharia química. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar - São Carlos. São Paulo, 2014.

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; SANTA MARIA, L.C. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Index of Natural Zeolites Datasheets.** Disponível em <<http://www.iza-online.org/natural/default.htm>>. Acesso em 31 de maio de 2021.

ISIDORO, J. C. **Síntese e caracterização de zeólitas pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão.** Tese (Doutorado). Doutor em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais – IPEN – Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo. 2013.

KIM H.-S., KIM H.-J. **Appl. Polym. Sci.** p110, 3247-55, 2008

Kim, K.-J., & Ahn, H.-G. (2012). **The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating.** *Microporous and Mesoporous Materials*, 152, 78–83. 2011.

KUNSTSTOFFE INTERNATIONAL. **Odor and Out. 2017.** Disponível em: <<https://en.kunststoffe.de/a/specialistarticle/odor-and-out-260562>>. Acesso em 10 de fev. de 2021.

LSHAHRANI, S M; MOROTT, J T; ALSHETAILI, A S; TIWARI, R V; MAJUMDAR, S; REPKA, M A, **Eur. J. Pharm. Sci.**, 80, 43-52, 2015

LUZ, A.B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Série: Tecnologia Mineral, CETEM/MCT, 68, p. 37, 1994

PEACOCK, A. **Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications**. Marcel Dekker, Inc. Exxon Chemical Company, USA. 2000.

RIBEIRO, K. F; RODRIGUES, S. **Tratamento de efluentes galvânicos utilizando zeólitas natural e sintética**. Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis. Santa Catarina. 2001.

RIGO, R.T; PERGHER. S.B; PETKOWICZ. D.I; SANTOS, J.H.Z. **Um novo procedimento de síntese da zeólita a empregando argilas naturais**. Quim. Nova, Vol. 32, No. 1, 21-25, 2009

SANDERS R. A.; ZYZAK D. V.; MORSCH T. R.; ZIMMERMAN S. P.; SEARLES P. M.; STROTHERS M. A.; EBERHART B. L.; WOO A. K. J. **Agric. Food Chem.**, 53, 1713-16, 2005.

SANTOS, A. S. F.; AGNELLI, J. A. M.; MANRICH, S. **Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas**. **Polímeros**. Vol.14, n.5, pp.307-312. 2004.

SCHIRMER, N. W. **Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis e odorantes na estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade de Santa Catarina. 2004

SINDIPLAST – Sindicato da Indústria de Material Plástico do Estado de SP. **Guia Ambiental da Indústria de Transformação e Reciclagem de Materiais Plásticos**. São Paulo. 2011.

SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M.A., **A tecnologia da reciclagem de polímeros**. Quím. Nova vol.28 no.1 São Paulo Jan./Feb. 2005.

STRANGLA, M.; ORTNERB, E., BUETTNER, A. **Evaluation of the efficiency of odor removal from recycled HDPE using a modified recycling process.** Resources, Conservation & Recycling 146 89–97. Alemanha. 2019.

STRATHMANN, H., GIORNO, L., DRIOLI E. **Basic Aspects in Polymeric Membrane Preparation.** Comprehensive Membrane Science and Engineering, Elsevier, Pages 91-112, 2010.

VILLBERG, K., VEIJANEN, A., GUSTAFSSON, I., 1998. **Identification of off-flavor compounds in high-density polyethylene (HDPE) with different amounts of absents.** Polym. Eng. Sci. 38 (8), 922e925. 1998

WASSERMANN, A.I. **Processamento e características mecânicas de resíduos plásticos misturados.** Dissertação de Mestrado. Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul. 2006.

WEITKAMP, J. **Zeolites and catalysis.** Solid State Ionics. P. 175-188. 2000

WYPYCH, G. **Handbook of Odors in Plastic Materials.** ChemTec Publishing. 2<sup>a</sup> Ed. Toronto. 2017.