

**Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**RECICLAGEM DE ESPUMAS
SEMI-RÍGIDAS DE POLIESTIRENO
PELA DISSOLUÇÃO EM TERPENOS
E SECAGEM EM SECADOR DE TAMBOR**

RAFAEL FERRAZ CELLA

Florianópolis
2012

Rafael Ferraz Cella

**RECICLAGEM DE ESPUMAS
SEMI-RÍGIDAS DE POLIESTIRENO
PELA DISSOLUÇÃO EM TERPENOS
E SECAGEM EM SECADOR DE TAMBOR**

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

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Francisco Machado

Florianópolis
2012

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

CELLA, Rafael Ferraz Cella

Reciclagem de Espumas Semi-rígidas de Poliestireno pela Dissolução em Terpenos e Secagem em Secador de Tambor [dissertação] / Rafael Ferraz Cella CELLA ; orientador, Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan Bolzan ; coorientador, Prof. Dr. Ricardo Francisco Machado Francisco Machado. – Florianópolis, SC, 2012.

112 p. ; 21cm

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Reciclagem. 3. Poliestireno. 4. Espuma semi-rígida. I. Bolzan, Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan. II. Francisco Machado, Prof. Dr. Ricardo Francisco Machado. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Rafael Ferraz Cella

**RECICLAGEM DE ESPUMAS SEMI-RÍGIDAS DE
POLIESTIRENO PELA DISSOLUÇÃO EM TERPENOS
E SECAGEM EM SECADOR DE TAMBOR**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 27 de agosto de 2012.

Prof. Leonel Teixeira Pinto, Dr.
Coordenador do Curso

Prof. Ariovaldo Bolzan, Dr.
Orientador

Prof. Ricardo F. Machado, Dr.
Co-orientador

Banca Examinadora:

Prof. Hugo Moreira Soares, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marcelo Lanza, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Rodrigo Schlischtig, Dr.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“Tenha fé porque até no lixão nasce flor”

Pedro Paulo Soares Pereira

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e minha irmã, pelo irrestrito e inesgotável apoio e incentivo em todos os momentos de minha vida. A Universidade Federal de Santa Catarina, à qual dediquei grande parte de minha vida e me trouxe grandes conhecimentos, tanto na parte técnica e acadêmica, quanto em experiência pessoal. Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

Meu agradecimento por todos os ensinamentos e experiências compartilhadas pelo meu orientador, professor Ariovaldo Bolzan. Ao professor Ricardo Machado, pela grande contribuição nos aspectos relacionados aos polímeros.

Aos professores Alvaro Toubes Prata e José Carlos Cunha Petrus, pela oportunidade de me possibilitar contribuir institucionalmente em temas relacionados ao desenvolvimento sustentável, especialmente a questão dos resíduos sólidos e a mobilidade urbana.

Aos amigos, em especial a Anderson Izzi, Kellyn Vieira, Henrique Sant´Ana, Gabriel Sampaio de Araujo, Kalil e Neif Graeff Salim, Mark Rae, Luciano Fantinato, Gabriel Cabral, Juan Gutierrez, Gabriel Kollross, Juliana Quimarães, Rick Anthony, Angela Kang, Froilan Grate e Ana Lúcia de Carvalho, pelas discussões e contribuições acerca do tema sustentabilidade. A todos os amigos e colegas de LCP, aos quais não farei distinção. Aos amigos da minha terra natal, Piracicaba, pelos momentos de distração e amizade.

A Zero Waste International Alliance, pela oportunidade de conhecer com mais propriedade o tema e a complexidade dos resíduos sólidos no mundo.

Aos professores do departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, em especial aos professores Marcelo Lanza e Hugo Moreira Soares, componentes da banca examinadora. Ao professor Rodrigo Schlischtig, da UFTPR, pela contribuição como examinador e como rica fonte de referência para este trabalho.

RESUMO

As espumas semi-rígidas de poliestireno (PS) são chamadas popularmente no Brasil de Isopor® (nome da marca registrada da Knauf Isopor Ltda) e compreendem materiais de baixa densidade e de crescente consumo, sobretudo por suas propriedades de resistência a choques mecânicos e isolamento térmico e acústico. Neste trabalho foram realizados experimentos de reciclagem de espumas de poliestireno por dissolução em dois solventes provenientes de fontes renováveis, *d*-limoneno e *p*-cimeno. A reciclagem por dissolução em solventes propicia a redução do volume de poliestireno expansível (EPS) para em torno de 4% do seu volume inicial, e possibilita a filtração da solução polimérica para a retirada de impurezas. A viscosidade das soluções foi medida tanto em soluções diluídas quanto em médias concentrações. A separação entre o solvente e o polímero foi realizada por evaporação em um secador de tambor único, em diferentes condições de operação. Foi verificado que amostras com concentração em torno de 30% (em massa), e valores de concentração inferiores a este, resultam em soluções que não aderem adequadamente à superfície do tambor. Foram avaliadas na secagem amostras solubilizadas em concentrações de 33,3% a 37,5% (em massa), com temperaturas de secagem entre 90 °C e 116 °C e velocidade de rotação do tambor entre 0,47 e 0,57 rpm. Para cada um dos ensaios foi avaliada a eficiência energética, e a viabilidade econômica foi estimada para duas situações distintas. O fator de maior importância econômica na reciclagem pela dissolução em solventes orgânicos é a recuperação do solvente, devido ao custo superior do solvente em relação ao polímero reciclado. Entre os solventes analisados, o *d*-limoneno apresenta uma melhor relação de custo/benefício, devido a disponibilidade e ao custo do solvente no Brasil. A concentração máxima de interesse na reciclagem por dissolução foi considerada como 41,2% (em massa), ou 0,7 g_{PS}/g_{terpeno}. Nesta concentração, a solução polimérica se encontra extremamente viscosa (viscosidade aparente superior a 15 Pa.s, a 25 °C), e a dissolução acontece em velocidades muito baixas. O teor de solvente residual das amostras secas no secador de tambor variou de 8,4% a 16,6% (em massa), e um percentual de 0,97 ± 0,17% (em massa) foi encontrado em

amostras submetidas à estufa de convecção forçada por 130 °C até a estabilização da massa. Para a análise de eficiência energética, o melhor valor obtido foi de 12,4 MJ/kg, para as amostras sob temperatura de secagem de 95 °C, velocidade de rotação do tambor de 0,57 rpm e concentração da solução inicial de 37,5% (em massa). O menor custo de produção encontrado foi de R\$ 1,39/kg de PS, para a mesma condição de operação. Entre as situações analisadas, somente mostrou-se viável a que considerou uma etapa subsequente para retirada do teor de solvente residual até o mínimo possível, com prazo de retorno de investimento, calculado pelo método do *payback* simples, de 38 meses.

Palavras-chave: Reciclagem, Poliestireno, Espuma semi-rígida, Secador de tambor, Dissolução.

ABSTRACT

Polystyrene semi-rigid foams are internationally known as Styrofoam® (trademark of Dow Chemical Company), and as Isopor® (trademark of Isopor Knauf Ltd.) in Brazil. They are materials of low density and increasing consumption, especially due to their properties of resistance to mechanical impact and insulation (thermal and acoustic). The recycling of post-consumer polystyrene (PS) foam is considered unattractive, mainly due to high cost of transportation and high contamination of collected materials. In this study tests were performed to recycle polystyrene foam by dissolution into two solvents from renewable resources, *d*-limonene and *p*-cymene. The recycling by dissolution into these terpenes promotes the reduction to about 4% of the initial volume of expandable polystyrene (EPS), and allows the polymer solution filtration for the impurities removal. The solutions viscosity was measured both in dilute solutions and in higher concentrations. The separation between the solvent and polymer was accomplished by evaporation in a single drum dryer at different operating conditions. It was found that samples with a concentration around 30% (by mass), and values below this concentration, results in solutions that do not adhere suitably to the drum surface. Samples were evaluated on drum drying in concentrations of 33.3% to 37.5% (by weight), using drying temperatures between 90 °C and 116 °C and rotation speed of the drum between 0.47 and 0.57 rpm. For each test was evaluated the energy efficiency, and economic viability was estimated for two different situations. The most important economic factor in recycling by dissolution into terpenes process is the solvent recovery, due to higher cost of solvent compared with the recycled polymer. Among the tested solvents, *d*-limonene has a better cost/benefit relationship, due to availability and cost of this terpene in Brazil. The maximum concentration of interest in recycling by dissolution was considered 41.2% (by weight) or 0.7 g_{PS}/g_{terpene}. At this concentration the polymer solution is highly viscous (viscosity exceeds 15 Pa.s at 25 °C), and dissolution occurs at very low speeds. The residual solvent content of the dried samples ranged from 8.4% to 16.6% (by weight) and a percentage of 0.97 ± 0.17% (by mass) was found in samples

submitted to forced convection oven at 130 °C until mass stabilization. For energy efficiency analysis, the best value obtained was 12.4 MJ/kg for the samples under drying temperature of 95 °C, drum rotation speed of 0.57 rpm and concentration of the initial solution of 37.5% (by mass). The lower production cost was found to be about US\$ 0.70/kg, for the same operating condition. Among the analyzed cases, only the situation that consider a subsequent step to remove the residual solvent content to a minimum possible proved to be feasible. In this case, the simple payback is about 38 months.

Keywords: Recycling; Polystyrene; Foam; Drum dryer; Dissolution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Índice de reciclagem no Brasil por tipo de material	33
Figura 2: Composição gravimétrica média do resíduo da coleta seletiva	35
Figura 3: Perfil dos plásticos coletados pela coleta seletiva	35
Figura 4: Projeto <i>Orange R-net</i>	40
Figura 5: Fórmula estrutural do poliestireno, <i>p</i> -cimeno e <i>d</i> -limoneno.....	42
Figura 6: Curva tensão-deformação para o PS e copolímeros	45
Figura 7: Símbolo de reciclagem do PS e derivados.....	48
Figura 8: Poliestireno expansível (EPS) dissolvido por <i>d</i> -limoneno.....	49
Figura 9: Diagrama do fluxo de processo <i>Orange R-net</i>	54
Figura 10: Comparação da emissão de CO ₂	55
Figura 11: Regimes de concentração de uma solução polimérica.....	56
Figura 12: Secadores de tambor único.....	61
Figura 13: Secadores de tambor duplo.....	62
Figura 14: Secadores de tambor geminado	62
Figura 15: Secador de tambor a vácuo.....	64
Figura 16: Curva típica de temperaturas durante a secagem.....	65
Figura 17: Curva típica de secagem (base seca) em secador de tambor.....	65
Figura 18: Programa de supervisão e controle do secador de tambor	68
Figura 19: Desenho do secador de tambor utilizado.	69
Figura 20: Viscosímetro de Ubbelohde	72
Figura 21: Relatório do ensaio 3 gerado em planilha do MS Excel	77
Figura 22: Gráfico de viscosidade absoluta das soluções diluídas.....	81
Figura 23: Gráfico de viscosidade reduzida das soluções diluídas.	82
Figura 24: Gráfico de viscosidade aparente das soluções poliméricas.....	83
Figura 25: Gráfico de viscosidade reduzida.....	84
Figura 26: Viscosidade reduzida para o primeiro período de linearidade	84
Figura 27: Viscosidade reduzida para o segundo período de linearidade	85
Figura 28: Períodos de viscosidade específica para o <i>d</i> -limoneno (2)	86
Figura 29: Gráfico da variação da viscosidade com a temperatura.....	87
Figura 30: Gráfico obtido pela linearização.....	87
Figura 31: Gráfico linearizado com os valores do ajuste linear	88
Figura 32: Gráfico da fração de limoneno na fase gasosa a diferentes pressões.....	92
Figura 33: Material seco na forma de filme plástico.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferentes formas de destinação final de RSU no Brasil.	31
Tabela 2: Estimativa da composição gravimétrica dos RSU em 2008.....	34
Tabela 3: Consumo aparente mundial de EPS entre 2001 e 2011.....	36
Tabela 4: Consumo aparente (ton/ano) de EPS e XPS no Brasil.....	36
Tabela 5: Reciclagem (primária e secundária) de EPS e XPS no Brasil.....	37
Tabela 6: Dados da literatura sobre o poliestireno.....	41
Tabela 7: Propriedades físico-químicas do EPS e XPS.	43
Tabela 8: Comparação de características do PS e seus principais copolímeros	45
Tabela 9: Propriedades do <i>d</i> -limoneno.....	51
Tabela 10: Constantes da equação de Antoine para o <i>d</i> -limoneno.....	52
Tabela 11: Propriedades do <i>p</i> -cimeneno.....	52
Tabela 12: Comparação entre diferentes formas de obtenção de PS.....	55
Tabela 13: Dados da literatura para a viscosidade de solução de PS e terpenos	59
Tabela 14: Ensaio de secagem em secador de tambor realizados.....	70
Tabela 15: Valores utilizados para a avaliação econômica.....	78
Tabela 16: Resultados de viscosidade intrínseca e constante de Huggins.....	82
Tabela 17: Resultados de concentração crítica.....	86
Tabela 18: Resultados de energia de ativação da dissolução de PS.....	88
Tabela 19: Comparativo entre valores encontrados e dados da literatura.....	89
Tabela 20: Comparação entre os dados de solubilidade citados na literatura ...	90
Tabela 21: Resultado da avaliação do volume do PS dissolvido em limoneno	91
Tabela 22: Resultado da determinação de residual do método.....	92
Tabela 23: Resultados de umidade e taxa de geração de material.....	93
Tabela 24: Resultado de potência média enviada ao sistema de aquecimento..	94
Tabela 25: Potência média enviada durante a fase de aquecimento do secador.	94
Tabela 26: Resultados da análise energética.....	95
Tabela 27: Custo das amostras obtidas.....	96
Tabela 28: Custos fixos mensais estimados para a situação I.....	98
Tabela 29: Custos fixos mensais estimados a serem adicionados à situação II.	98
Tabela 30: Custos variáveis para a situação I.....	99
Tabela 31: Custos variáveis para a situação II.....	99
Tabela 32: DRE e ponto de equilíbrio.....	99
Tabela 33: Investimento estimado para a situação I.....	100
Tabela 34: Investimento estimado para a situação II.....	100
Tabela 35: Resultado do <i>payback</i> para as situações analisadas.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRAPEX	Associação Brasileira de Poliestireno Expandido
ABRE	Associação Brasileira de Embalagem
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ABS	Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
EPS	Poliestireno expansível
EPR	<i>Extended Producer Responsibility</i>
GPPS	Poliestireno de propósito geral
HIPS	Poliestireno de alto impacto
NBR	Normas Brasileiras
OPS	Poliestireno orientado
PEAD	Poliétileno de alta densidade
PEBD	Poliétileno de baixa densidade
PET	Poli(tereftalato de etila)
PNRS	Plano Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Poli(tetrafluor-etileno)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical</i> (política europeia para substâncias químicas)
ROHS	<i>Restriction of Certain Hazardous Substance</i> (diretiva da União Europeia)
RSU	Resíduos sólidos urbanos
SAN	Poli(acrilonitrila-estireno)
SBR	Poli(butadieno-estireno)
SINDIPLAST	Sindicato da Indústria de Material Plástico do Estado de São Paulo
XPS	Poliestireno extrusado

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição
a	Constante da equação de Mark-Houwink
c	Concentração
c^*	Concentração crítica I
c^{**}	Concentração crítica II
C_p	Capacidade calorífica
E_a	Energia de ativação da dissolução
k	Constante do viscosímetro de Ubbelohde
K	Constante da equação de Mark-Houwink
k_H	Constante da equação de Huggins
k_K	Constante da equação de Kraemer
\bar{M}_v	Massa molar viscosimétrica média
P	Pressão
P^{sat}	Pressão de saturação
R	Constante universal dos gases
t	Tempo
T	Temperatura
x_i	Fração do componente na fase gasosa
η	Viscosidade
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
η_{sp}	Viscosidade específica
η_{red}	Viscosidade reduzida
η_{rel}	Viscosidade relativa
ρ	Massa específica
τ	Tensão de cisalhamento
U	Viscosidade cinemática
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
2. OBJETIVO	29
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1. RECICLAGEM	31
3.1.1. Cenário nacional	31
3.1.2. Cenário da reciclagem de espumas semi-rígidas	36
3.1.3. Tipos de reciclagem	37
3.1.4. Métodos de reciclagem	39
3.1.5. Métodos em prática de reciclagem de EPS e XPS	39
3.2. POLIESTIRENO	40
3.2.1. GPPS	42
3.2.2. Espumas semi-rígidas de poliestireno	43
3.2.2.1. XPS	43
3.2.2.2. EPS	44
3.2.3. Copolímeros	45
3.3. RECICLAGEM DE ESPUMAS DE POLIESTIRENO	47
3.3.1. Reciclagem pela dissolução	48
3.3.2. Dissolução em terpenos	49
3.3.2.1. Dissolução em <i>d</i> -limoneno	50
3.3.2.2. Dissolução em <i>p</i> -cimeno	52
3.3.2.3. Separação do solvente	52
3.3.2.4. Processo <i>Orange R-net</i>	53
3.4. VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS	55
3.4.1. Viscosidade de soluções poliméricas diluídas	56
3.4.2. Variação da viscosidade com a temperatura	58
3.4.3. Viscosidade de soluções dissolvidas em terpenos	59
3.5. SECADORES DE TAMBOR	59
3.5.1. Tipos de secador de tambor	60
3.5.1.1. Alimentação por imersão com rolo aplicador	63
3.5.1.2. Secador de tambor encoberto	63
3.5.1.3. Secador de tambor a vácuo	63
3.5.2. Princípios envolvidos	64
3.5.3. Controle de secadores de tambor	66

4. MATERIAIS E MÉTODOS	67
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	67
4.1.1. Determinação da densidade aparente	67
4.2. ENSAIOS DE DISSOLUÇÃO	67
4.2.1. Solventes utilizados	67
4.3. EQUIPAMENTO DE SECAGEM	68
4.3.1. Ensaios realizados	69
4.3.2. Determinação da taxa de geração de material desprendido	70
4.3.3. Determinação da taxa de geração de material seco	70
4.3.4. Determinação do teor de solvente residual	71
4.4. VISCOSIDADE	71
4.4.1. Procedimento experimental	71
4.4.1.1. Determinação da viscosidade de soluções diluídas	71
4.4.1.2. Determinação da viscosidade aparente	73
4.4.1.3. Variação da viscosidade com a temperatura	74
4.4.1.4. Comparativo com os dados da literatura	75
4.4.2. Determinação da solubilidade	75
4.4.3. Determinação da variação no volume da solução	75
4.4.4. Influência da pressão na temperatura de ebulição	75
4.5. AVALIAÇÃO ENERGÉTICA	76
4.6. AVALIAÇÃO ECONÔMICA	77
4.6.1. Redução no volume transportado	77
4.6.2. Custos envolvidos na reciclagem por dissolução	78
4.6.3. Análise de viabilidade econômica	78
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1. VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS	81
5.1.1. Viscosidade das soluções diluídas	81
5.1.2. Viscosidade aparente das soluções	83
5.1.3. Variação da viscosidade com a temperatura	86
5.1.4. Comparativo com dados da literatura	89
5.2. SOLUBILIDADE	90
5.3. VOLUME DO PS DISSOLVIDO	91
5.4. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NA EVAPORAÇÃO	91
5.5. SECAGEM	92

5.5.1. Teor de solvente residual.....	92
5.5.1.1. Determinação residual do método	92
5.5.1.2. Teor de solvente residual das amostras.....	92
5.5.2. Taxa de geração de material	93
5.5.3. Avaliação energética	94
5.5.4. Custo das amostras obtidas.....	95
5.5.5. Amostras manuseadas durante a secagem.....	96
5.6. ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA	97
5.6.1. Investimento estimado	99
5.6.2. Tempo de retorno do investimento.....	100
6. CONCLUSÕES	103
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

1. INTRODUÇÃO

A utilização de espumas semi-rígidas tem crescido a cada ano devido principalmente as propriedades térmicas, acústicas e mecânicas proporcionada aos materiais à custos relativamente baixos. O poliestireno (PS) é o polímero mais utilizado para esta finalidade, e suas espumas semi-rígidas são conhecidas popularmente no Brasil por Isopor® e internacionalmente por Styrofoam®, e tecnicamente são divididas em poliestireno expansível (EPS) e poliestireno extrusado (XPS), materiais semelhantes mas que apresentam diferentes processos de produção e aplicações.

A reciclagem foi impulsionada no Brasil em 2010, com a aprovação da lei nº 12.305 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos no Brasil, visando a redução, o reúso, a reciclagem e o reaproveitamento dos resíduos sólidos gerados no país.

Atualmente no Brasil há algumas localidades onde a reciclagem da espuma semi-rígida é realizada através da reciclagem mecânica, porém ainda é considerada pouco atrativa, devido principalmente ao alto custo de transporte e a alta contaminação dos materiais coletados. A reciclagem mecânica convencional também tem a desvantagem da degradação molecular do polímero causada pela oxidação e contaminação por outros materiais, o que resulta em um polímero reciclado de menor qualidade.

Na literatura há trabalhos que citam a reciclagem de espuma semi-rígida de poliestireno por dissolução em diferentes solventes, tais como acetona, tolueno, cloroforme, benzeno, xileno, tetrahidrofurano, pineno, mentol, p-cimeno e limoneno, entre outros.

A dissolução das espumas semi-rígidas de poliestireno em solventes orgânicos é uma alternativa para a reciclagem do polímero, reduzindo o volume transportado, possibilitando a filtração para limpeza e resultando em um produto de melhor qualidade quando comparado à reciclagem mecânica tradicionalmente utilizada para este material.

O limoneno é um hidrocarboneto cíclico insaturado e volátil, sendo geralmente extraído do óleo essencial obtido do processo produtivo do suco de laranja, tornando-se um subproduto industrial.

Sendo o Brasil o maior produtor mundial de suco de laranja, este solvente apresenta grande disponibilidade em território nacional.

Neste trabalho foi investigada a reciclagem de EPS por dissolução em *d*-limoneno e *p*-cimeno, dois monoterpenos provenientes de fontes renováveis.

As soluções poliméricas obtidas da solubilização tiveram mensuradas as viscosidades, tanto em soluções diluídas quanto em médias concentrações. Foi avaliada também a variação da viscosidade das soluções com a temperatura e a variação do volume com o aumento da concentração de poliestireno dissolvido. Foram calculados parâmetros relacionados à interação entre o PS e os solventes, como a viscosidade intrínseca, a constante de Huggins e a energia de ativação da dissolução. A separação entre o solvente e o PS foi realizada por evaporação dos terpenos em um secador de tambor. Os processos foram avaliados quanto à eficiência energética e a viabilidade econômica.

2. OBJETIVO

Avaliar a viabilidade técnica e econômica da reciclagem de espumas semi-rígidas de poliestireno pelo processo de dissolução em terpenos e posterior secagem em secador de tambor.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar a solubilidade e a variação no volume da solução de PS dissolvido;
- b) Estudar a influência da concentração de poliestireno dissolvido na viscosidade de soluções diluídas e na viscosidade aparente das soluções concentradas para dois solventes diferentes;
- c) Avaliar a influência da temperatura na viscosidade aparente da solução polimérica;
- d) Determinar a massa de material seco gerado e o teor de solvente residual nas amostras submetidas à secagem em secador de tambor sob diferentes condições de operação;
- e) Determinar a eficiência energética da secagem em diferentes amostras de PS solubilizado;
- f) Analisar economicamente o processo de dissolução e posterior secagem em secador de tambor.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. RECICLAGEM

3.1.1. Cenário nacional

Foi aprovada no dia dois de agosto de 2010 a lei nº 12.305 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos no Brasil, visando a redução, o reúso, a reciclagem e o reaproveitamento dos resíduos sólidos gerados no país. A lei estabelece princípios, objetivos, diretrizes, metas e ações, e cria o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010).

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) correspondem aos resíduos domiciliares e de limpeza urbana (varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana), não incluindo resíduos de construção civil, resíduos industriais, nem aqueles coletados via sistema privado de logística reversa. Na Tabela 1 são apresentados dados de destinação de RSU para diferentes formas de disposição final para os anos de 2000 e 2008. A reciclagem foi responsável pela destinação de cerca de 2.600 toneladas diárias de RSU em 2008, representando 1,4% dos resíduos gerados no país (BRASIL, 2011). A seguir são apresentadas definições sobre as formas de destinação.

Tabela 1: Diferentes formas de destinação final de RSU no Brasil.

	2000		2008	
	(ton/dia)	%	(ton/dia)	%
Lixão a céu aberto	45.484,70	32,5	37.360,80	19,8
Aterro controlado	33.854,30	24,2	36.673,20	19,4
Aterro sanitário	49.614,50	35,4	110.044,40	58,3
Compostagem	6.364,50	4,5	1.519,50	0,8
Incineração	483,1	0,3	64,8	< 0,1
Coleta seletiva (triagem)	2.158,10	1,5	2.592,00	1,4
Outras formas de destinação	1243,2	0,9	560,2	0,3
Total	139.202		188.815	

Fonte: BRASIL, 2011. p. 14.

O lixão a céu aberto é uma forma de disposição de resíduos sólidos urbanos onde o resíduo é simplesmente descarregado sobre o solo, sem medidas de proteção ao meio ambiente ou à saúde pública. Esta forma de disposição facilita a proliferação de vetores, geração de odores desagradáveis, contaminação da água superficial e subterrânea. É, sob todos os aspectos, a pior forma de disposição de resíduos sólidos. O aterro controlado é uma forma de disposição final de RSU na qual precauções tecnológicas adotadas durante o desenvolvimento do aterro, como o recobrimento dos resíduos com argila (na maioria das vezes sem compactação) aumentam a segurança do local, minimizando os impactos. Porém não é considerado adequado, pois ainda causa significativos impactos ambientais e à saúde pública (BIDONE; POVINELLI, 1999).

O aterro sanitário é considerado uma forma adequada de disposição final de RSU, proporcionando o confinamento seguro dos resíduos, dentro de critérios de engenharia e normas operacionais específicas. Isso inclui projeto de sistema de drenagem periférica e superficial para afastamento de água da chuva, de drenagem de fundo para a coleta do lixiviado, de sistema de tratamento para o lixiviado drenado, de drenagem e queima dos gases gerados durante o processo de bioestabilização da matéria orgânica. Os resíduos são recobertos com argila selecionada e compactados. A compostagem consiste na biodegradação aeróbica do material orgânico e a incineração é praticada no Brasil quase que exclusivamente para resíduos de serviços de saúde (BIDONE; POVINELLI, 1999)

Embora os aterros sanitários sejam considerados destinos adequados aos RSU, os processos de reciclagem evitam a disposição em aterros sanitários, minimizando o problema da falta de espaço, e propicia o retorno do material para o ciclo produtivo, gerando economia de recursos naturais, de energia elétrica e de água consumidos na produção de matérias-primas virgens (SINDIPLAST, 2011).

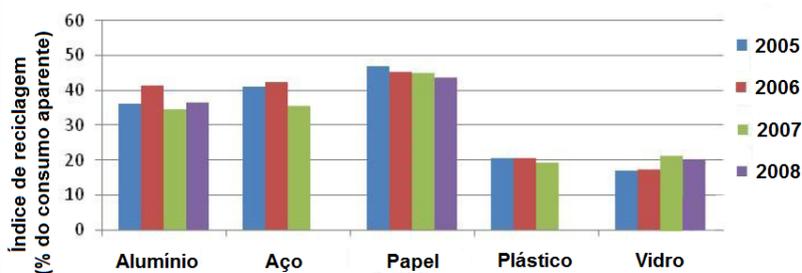
Dos 5.565 municípios brasileiros consultados em 2010, 57,6% afirmaram contar com iniciativas de coleta seletiva. Porém 61% dos municípios não tem destino considerado adequado para os resíduos, descartando-os em aterros controlados ou lixões a céu aberto. Embora a

quantidade oficial de municípios com atividades de coleta seletiva seja expressiva, muitas vezes tais atividades resumem-se na disponibilização de pontos de entrega voluntária ou na simples formalização de convênios com cooperativas de catadores (ABRELPE, 2010).

A lei que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos prevê a responsabilidade estendida do produtor (*extended producer responsibility* ou *EPR*, em inglês) para todo o ciclo de vida do produto, responsabilizando-o pelo processamento, disposição e reciclagem dos resíduos gerados, incluindo as embalagens e outros materiais pós-consumo (SINDIPLAST, 2011).

Na Figura 1 são apresentados os índices de reciclagem para os principais tipos de resíduos recicláveis no Brasil, para o período de 2005 a 2008. Nota-se o índice de reciclagem do plástico relativamente estável em torno de 20%, calculado pela razão entre a quantidade reciclada de resíduos (industriais e de coleta seletiva) e o consumo aparente do mesmo material no período (o consumo aparente é definido como a produção nacional total adicionada das importações e subtraída das exportações).

Figura 1: Índice de reciclagem no Brasil por tipo de material



Fonte: BRASIL, 2011, p. 10.

Na Tabela 2 é mostrada a estimativa da composição gravimétrica dos RSU no Brasil em 2008. Fica evidenciado a grande quantidade de material orgânico (mais de 50%) presente nos resíduos sólidos brasileiros, e os mais de 30% de resíduos descartados que seriam passíveis de reciclagem, que representou 58 mil toneladas de material reciclável descartado diariamente naquele ano (BRASIL, 2011). Na

Figura 2 é apresentada a composição gravimétrica média do resíduo pelo sistema de coleta seletiva, onde se nota que 19,5% dos materiais coletados são plásticos e 13,3% são rejeitos, e devem ser encaminhados para outra forma de destinação final (CEMPRE, 2010).

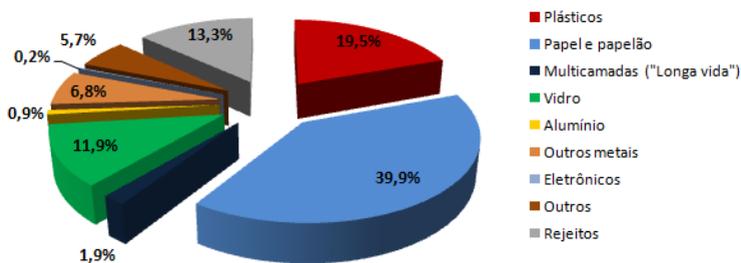
Na Figura 3 é mostrado o perfil de composição médio dos plásticos encaminhados à coleta seletiva, onde se destaca o percentual de 36,2% de plásticos mistos, que são compostos principalmente por blendas poliméricas, que tem uma reciclagem mais complexa e um conseqüente menor valor de mercado. A informação sobre a reciclagem de poliestireno, objeto deste trabalho, é de que 1,4% do plástico triado pela coleta seletiva é de PS, que calculados sobre os dados de 2008, onde em torno de 2.600 ton/dia de resíduos foram encaminhados para a reciclagem (Tabela 1), e considerando que 19,5% dos RSU reciclados são plásticos (Figura 2), resulta em um valor de 7,1 toneladas de poliestireno provenientes da coleta seletiva que foram encaminhadas à reciclagem por dia, o que equivale a cerca de 2.600 toneladas de PS ao ano (CEMPRE, 2010; BRASIL, 2011; ABRELPE, 2010).

Tabela 2: Estimativa da composição gravimétrica dos RSU em 2008

Resíduo	Participação (%)	Quantidade
Papel	13,1%	23.998
Vidro	2,4%	4.389
Metais (Total)	2,9%	5.294
Aço	2,3%	4.214
Alumínio	0,6%	1.080
Plástico (Total)	13,5%	24.848
Plástico flexível	8,9%	16.400
Plástico rígido	4,6%	8.449
Material reciclável (Total)	31,0%	58.527
Matéria orgânica	51,4%	94.335
Outros (Não recicláveis)	16,7%	30.619
Total		183.483

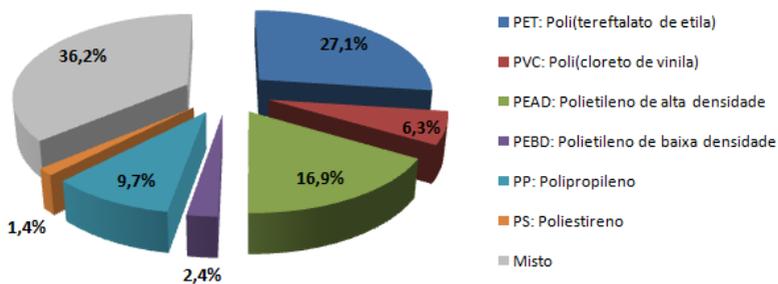
Fonte: BRASIL, 2011, p. 9.

Figura 2: Composição gravimétrica média do resíduo da coleta seletiva



Fonte: CEMPRE, 2010.

Figura 3: Perfil dos plásticos coletados pela coleta seletiva



Fonte: CEMPRE, 2010.

Segundo Schlichting (2003), os resíduos plásticos são responsáveis pelos seguintes problemas:

- Aumento no tamanho e má compactação dos aterros e lixões;
- Interferência na degradação da matéria orgânica;
- Formação de substâncias tóxicas;
- Poluição visual.

3.1.2. Cenário da reciclagem de espumas semi-rígidas

O consumo aparente mundial de XPS em 2011 foi de aproximadamente 900 mil toneladas, que representa um volume de 30 milhões de metros cúbicos. A demanda mundial por este material cresce a uma taxa média de 4% ao ano. O consumo aparente mundial de EPS cresceu aproximadamente 80% em uma década, de 3,25 milhões de toneladas em 2001 para 5,83 milhões de toneladas em 2011. Das 5,53 milhões de toneladas produzidas mundialmente em 2010, 36% foram destinadas a produção de embalagens e 58% para isolamento térmico de edificações. Na Europa, continente que representa mais de 30% do consumo mundial, em torno de 78% do EPS consumido foi para utilização como isolante térmico em construções (WINTERLING; SONNTAG, 2011). Na Tabela 3 são apresentados dados de consumo aparente mundial de EPS entre 2001 e 2011.

Tabela 3: Consumo aparente mundial de EPS entre 2001 e 2011

Consumo aparente anual (milhões de toneladas)						
2001	2003	2005	2007	2009	2010	2011
3,25	3,77	4,10	4,91	4,98	5,53	5,83

Fonte: WINTERLING; SONNTAG, 2011.

Tabela 4: Consumo aparente (ton/ano) de EPS e XPS no Brasil

	2007		2008		2009	
XPS	19.352	25%	19.868	24%	24.679	27%
EPS	58.054	75%	62.916	76%	66.724	73%
Total	77.406		82.784		91.403	

Fonte: PLASTIVIDA, 2012.

No Brasil, o consumo aparente em 2009 foi de aproximadamente 66.700 toneladas de EPS e 24.700 toneladas de XPS, totalizando cerca de 91.400 toneladas de espumas de poliestireno. No mesmo ano a produção mundial de EPS foi de aproximadamente cinco milhões de toneladas, sendo o Brasil responsável por cerca de 1,2% do consumo aparente mundial deste material (WINTERLING; SONNTAG, 2011; PLASTIVIDA, 2012). Na Tabela 4 são apresentados dados de produção de EPS e XPS nos anos de 2007, 2008 e 2009.

A norma NBR 15.792 de 2010 define reciclagem como o reprocessamento, em um novo processo de produção, dos resíduos de materiais para o fim inicial ou para outros fins, mas não incluindo a revalorização energética e a orgânica. E define processo de reciclagem como a conversão de embalagens pós-consumo ou aparas industriais, separadas e coletadas, em um produto ou matéria-prima secundária (SINDIPLAST, 2011).

Segundo dados da Plastivida (2012), em 2009 cerca de 8.400 toneladas de espumas de poliestireno foram recicladas no Brasil, equivalente a 9,2% do consumo aparente nacional. As quantidades e os índices de reciclagem apresentados incluem a reciclagem primária e secundária do material, e por isso são divergentes dos dados apresentados para a reciclagem pela coleta seletiva (somente reciclagem secundária). Na Tabela 5 são mostrados os índices de reciclagem e quantidades destes materiais que foram encaminhados à reciclagem (primária e secundária) em 2007, 2008 e 2009. A seguir são explicados conceitos sobre os tipos de reciclagem (primária, secundária e terciária).

Tabela 5: Reciclagem (primária e secundária) de EPS e XPS no Brasil

	2007	2008	2009
Reciclagem (ton/ano)	5.040	7.200	8.400
Índice de reciclagem	6,6%	8,7%	9,3%

Fonte: PLASTIVIDA, 2012.

3.1.3. Tipos de reciclagem

A reciclagem pode ser classificada em três tipos (SCHLISCHTING, 2003; OLIVEIRA, 2006; GRACH, 2006; CITADIN, 2007):

a) Reciclagem primária: corresponde à reciclagem do material ainda na indústria geradora, sendo chamado de pré-consumo. Como não tem contato com o ambiente externo, apresentam-se isentos de contaminação por outros materiais ou sujidades. Os resíduos destinados a essa recuperação são, em geral, produtos fora de especificação, aparas e rebarbas, e destinam-se à fabricação de produtos semelhantes aos fabricados com a matéria-prima virgem. A reciclagem desses materiais

normalmente implica na mistura com a resina virgem, a fim de manter as características desejadas no produto final.

b) Reciclagem secundária: corresponde à reciclagem de produtos pós-consumo, ou seja, após a utilização pelo consumidor final. Difere da reciclagem primária pelo local de geração do resíduo, o qual é proveniente, em sua maioria, de programas de coleta seletiva e do trabalho de catadores (individuais ou em regime de cooperativa). Os materiais plásticos têm que ser separados de outros materiais, e precisam ser separados entre os diferentes tipos de polímeros. A contaminação dos resíduos pode dificultar o processo de reciclagem e reduzir a qualidade do material reciclado.

c) Reciclagem terciária: consiste na transformação de resíduos poliméricos em combustíveis e outros produtos químicos, através de processos termoquímicos. A pirólise é um exemplo desse processo que, ao contrário do processo de incineração, oferece a vantagem de gerar como produtos hidrocarbonetos leves e outros compostos de valor na indústria petroquímica. Além disso, a pirólise não necessita de aterros e gera menor quantidade de gases tóxicos do que a incineração, pois acontece na ausência de oxigênio. No entanto, são métodos que existem quase que exclusivamente em escala piloto ou semi-industrial, devido ao elevado custo. Para o caso da despolimerização do poliestireno são formados, como principais produtos desta degradação, o benzeno, tolueno, etilbenzeno, estireno e o α -metilestireno.

A recuperação de energia, ou revalorização energética, é, muitas vezes, definida como reciclagem quaternária. Porém, nesse método há a quebra de ligações moleculares, com o intuito de recuperar a energia proveniente desse rompimento. Entretanto, cabe salientar que a recuperação de energia não é uma forma de reciclagem e, portanto, não pode ser definida como um tipo quaternário de reciclagem (SUBRAMANIAN, 2000; SCHLISCHTING, 2003). A norma NBR 15.792:2010 reforça esta classificação, pois cita a não inclusão da revalorização energética como processo de reciclagem.

Considerando o elevado poder calorífico dos materiais poliméricos, sua utilização como fonte de energia é considerada uma alternativa possível de ser implementada, e utilizada com frequência em

países desenvolvidos. Através de incineração, as cadeias poliméricas são convertidas em produtos de combustão que, em presença do oxigênio levam à formação de compostos gasosos tóxicos, tornando-se um sério agravante do processo (SCHLISCHTING, 2003; OLIVEIRA, 2006; GRACH, 2006).

3.1.4. Métodos de reciclagem

Os métodos de processamento para a reciclagem de polímeros podem ser divididos basicamente em reciclagem mecânica e em métodos avançados. Entre os chamados métodos avançados destacam-se os baseados em degradação térmica, degradação termo-oxidativa, hidrogenação, solvólise e dissolução em solventes (SCHLISCHTING, 2003; KAMPOURIS et al., 1987).

A reciclagem mecânica é um método usado tanto na reciclagem primária quanto na secundária. Na reciclagem mecânica primária o material a ser utilizado não precisa ser limpo, identificado ou separado de outros materiais, e o polímero retorna para o reprocessamento, que consiste basicamente em um moedor, uma extrusora com banho de resfriamento e um granulador, produzindo *pellets* de plástico reciclado (SCHLISCHTING, 2003). Na reciclagem mecânica secundária é necessário anteriormente a triagem e limpeza do material, cuja complexidade depende das condições do material coletado.

3.1.5. Métodos em prática de reciclagem de EPS e XPS

Existem métodos de reciclagem e reaproveitamento de EPS e XPS desenvolvidos e em prática na atualidade. Estudos conduzidos por Schlischting (2003) demonstram a viabilidade da adição de EPS no processo de polimerização do estireno em suspensão como forma de reciclagem deste material. Nesse estudo, o autor avaliou a adição de EPS em percentuais de até 15% em massa na reação, em substituição à carga de monômero. Oliveira (2006) validou esta metodologia para o XPS pós-consumo.

No Japão a empresa Sony tem um projeto de reciclagem de poliestireno expansível chamado *Orange R-Net* que recicla espumas de poliestireno desde 1994 pela dissolução em limoneno. A Figura 4 reproduz a imagem de divulgação do projeto japonês, ilustrando o

volume de poliestireno que pode ser transportado em um veículo pelo processo de dissolução em limoneno. O veículo possui dois tanques de 270 litros de limoneno, que pode transportar cerca de 300 quilogramas de poliestireno dissolvido (que corresponde a um volume de cerca de 25 m³ de EPS) (SONY, 2003).

Figura 4: Projeto *Orange R-net*



Fonte: SONY, 2003.

3.2. POLIESTIRENO

O poliestireno (PS) é um homopolímero resultante da polimerização do monômero de estireno, sendo um dos termoplásticos mais comercializados devido ao baixo custo e a variedade de aplicações (OLIVEIRA, 2006; ULRICH, 1982). A produção comercial de PS iniciou em 1931 pela empresa BASF na Alemanha, e em 1938 a norte americana Dow iniciou a produção fora da Europa. O desenvolvimento de tecnologias de produção de PS teve importante crescimento com a II Guerra Mundial (SCHEIRS, 2003).

O PS apresenta como principais características: fácil processamento, fácil coloração ou transparência, baixa densidade e absorção de umidade, baixa resistência a solventes orgânicos e calor (OLIVEIRA, 2006; ULRICH, 1982). Na Tabela 1 são apresentados dados de propriedades físico-químicas do poliestireno publicados na literatura. Este polímero é utilizado na fabricação de utensílios

domésticos, equipamentos eletrônicos e computadores, como material isolante na construção civil e em embalagens de alimentos, para proteção contra choques mecânicos em embalagens de equipamentos, entre outras aplicações (OLIVEIRA, 2006; GARCIA et al., 2009b; ULRICH, 1982).

A Tabela 6 apresenta dados físico-químicos para o OS e na Figura 5 é apresentada a fórmula estrutural do poliestireno (monômeros de estireno em cadeia), além dos dois solventes utilizados neste trabalho, *p*-cimeno e *d*-limoneno.

Tabela 6: Dados da literatura sobre o poliestireno

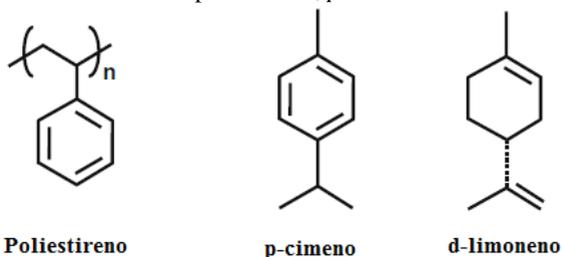
Propriedade	Valor	Unidade	Ref.
Densidade	1,040 – 1,065	kg/m ³	¹
Temperatura de transição vítrea	80 – 100	°C	^{1,2}
Temperatura de fusão	240	°C	¹
Temperatura de auto-ignição	490	°C	³
Capacidade calorífica (C _p)			
0° C	1,185 – 1,139	kJ/kg.K	¹
50 °C	1,256 – 1,394	kJ/kg.K	¹
100 °C	1,838 – 1,821	kJ/kg.K	¹
dC _p /dT (50 °C)	4,04 . 10 ⁻³	kJ/(kg.K ²)	¹
Calor de combustão	- 4,33 . 10 ⁻³	kJ/mol	¹
Calor de fusão	8,37 ± 0,08	kJ/mol	¹
Condutividade térmica			
0° C	0,105	W/m.K	¹
50 °C	0,116	W/m.K	¹
100 °C	0,128	W/m.K	¹

Fontes: ¹BRANDRUP et al., 1999.

²FRIED, 1995.

³WILKS, 2001.

Figura 5: Fórmula estrutural do poliestireno, *p*-cimeno e *d*-limoneno



Fonte: HATTORI et al., 2010.

Existem alguns tipos de PS, dentre estes se destacam, o poliestireno de propósito geral (GPPS), o poliestireno orientado (OPS), as espumas semi-rígidas de poliestireno, conhecidas como poliestireno expansível (EPS) e poliestireno extrusado (XPS), e os copolímeros de estireno, onde destaca-se o poliestireno de alto impacto (HIPS) e o ABS (WINTERLING; SONNTAG, 2011; OLIVEIRA, 2006; ULRICH, 1982). A seguir estão citadas características de cada tipo de PS.

3.2.1. GPPS

O poliestireno de propósito geral (GPPS, do inglês *general purpose polystyrene*), também conhecido popularmente como poliestireno cristal, é um homopolímero amorfo e incolor, comercializado sob a forma de grânulos transparentes. Entre suas características estão as excelentes propriedades ópticas, a rigidez e a boa resistência mecânica (OLIVEIRA, 2006).

O poliestireno orientado (OPS, do inglês *oriented polystyrene*) é fabricado a partir do GPPS, sendo normalmente utilizado em embalagem de alimentos, tais como bandejas termoformadas, tampas e caixas. Possui excelente transparência, pouco sabor e odor residual, facilidade de processamento e custo relativamente baixo. A combinação desses fatores faz com que a utilização do OPS, em alguns casos, seja mais vantajosa economicamente do que outros materiais de embalagem para as mesmas aplicações (OLIVEIRA, 2006; WELSH, 2003).

3.2.2. Espumas semi-rígidas de poliestireno

As espumas semi-rígidas de poliestireno, conhecidas popularmente no Brasil por Isopor® (nome da marca registrada da Knauf Isopor Ltda), são materiais de baixa densidade causada pela incorporação de gases durante o processo industrial. São representadas principalmente por dois tipos de materiais: poliestireno expansível (EPS) e poliestireno extrusado (XPS) (PLASTIVIDA, 2012; WINTERLING; SONNTAG, 2011; WILKS, 2001).

O EPS é produzido pela polimerização do estireno em suspensão em esferas na presença de um hidrocarboneto de baixo ponto de ebulição como agente de expansão, normalmente pentano, enquanto o XPS é produzido pela incorporação de um hidrocarboneto halogenado como agente de expansão durante o processo de extrusão do poliestireno (KLODT; GOUGEON, 2003; WILKS, 2011). Na Tabela 7 são apresentadas propriedades físico-químicas das espumas semi-rígidas de poliestireno disponíveis comercialmente.

Tabela 7: Propriedades físico-químicas do EPS e XPS.

Propriedade	EPS	XPS
Massa específica (kg/m ³)	10 - 35	25 - 45 (160 ^{***})
Resistência à difusão de vapor de água	20 - 100	80 - 200
Condutividade térmica (W/m.°C)	0,035	0,029
Calor de combustão (kJ/kg.K)	1,5	1,5

Nota: ** para amostras de uma polegada (25,4mm) de espessura.

Fontes: *WINTERLING; SONNTAG, 2011.

** LEE et al., 2007.

*** WELSH, 2003

3.2.2.1. XPS

O uso do poliestireno extrusado, conhecido internacionalmente por XPS, tem crescido de forma significativa desde a sua introdução, em meados de 1960. Esse material apresenta baixa absorção de água, baixa massa específica, estrutura orientada, facilidade de ser termoformado, e baixo custo. Consiste de uma espuma com células fechadas, de espessura na faixa de 0,13 mm a 6,4 mm e a sua densidade pode variar

de 25 a 160 kg/m³ (OLIVEIRA, 2006; WINTERLING; SONNTAG, 2011).

Os agentes de expansão empregados na produção de XPS são, normalmente, hidrocarbonetos alifáticos, dióxido de carbono ou uma blenda desses agentes. Podem, ainda, ser utilizados isobutano, pentano, uma mistura de ácido cítrico e bicarbonato de sódio ou di-azocarbonoamida como agentes de expansão. Relatos de emprego de água como agente expensor também podem ser encontrados na literatura (NEVES, 2002). No setor de embalagens, o XPS tem sua aplicação mais evidenciada em embalagens termoformadas, como as bandejas de ovos, carnes, alimentos pré-prontos, embalagens para marmita e copos térmicos (WELSH, 2003). Em países frios o XPS é utilizado como isolante térmico nas construções (WINTERLING; SONNTAG, 2011).

Comparado ao EPS, o poliestireno extrusado apresenta maior densidade, resiste a maior força de compressão perpendicular sem perda na elasticidade e apresenta menor absorção de água (WINTERLING; SONNTAG, 2011).

3.2.2.2. EPS

O poliestireno expansível (EPS) é resultante da polimerização do estireno em água. Como agente expensor geralmente se utiliza o pentano (WILKS, 2001), e as pérolas expandidas consistem em aproximadamente 98% de ar e 2% de poliestireno em massa (ABRAPEX, 2012; SCHMIDT et al., 2011).

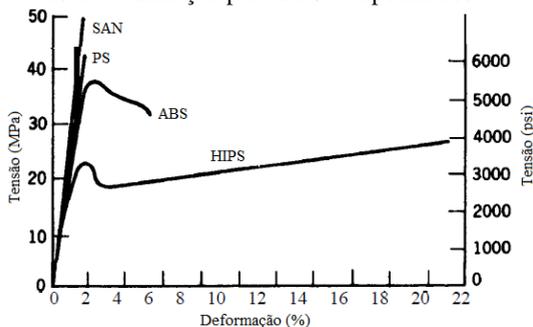
O EPS é usado em aplicações nas quais se desejam características isolantes e resistência à compressão. Tem sido amplamente aplicado de diversas formas, como embalagens de produtos alimentícios, utensílios térmicos descartáveis, proteção de equipamentos, materiais para construção civil, isolante térmico, entre outras aplicações. No Brasil a norma NBR 11752 divide em duas classes o EPS: Classe P, não retardante à chama, e Classe F, retardante à chama (ABRAPEX, 2012). O aditivo mais utilizado para dar esta característica é o hexa-bromociclododecano, conhecido por HBCD (KLODT; GOUGEON, 2003). Porém, diretrizes internacionais como a REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*, da sigla em inglês) e ROHS (*Restriction of Certain Hazardous Substances*, da sigla

em inglês) tem restringido o emprego de compostos halogenados como retardantes de chama (ABARCA, 2010).

3.2.3. Copolímeros

Há diversos copolímeros utilizados atualmente, destacando-se o HIPS (poliestireno de alto impacto), o ABS (poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)), o SAN (poli(acrilonitrila-estireno)) e o elastômero SBR (poli(butadieno-estireno)) (WILKS, 2001; ULRICH, 1982). A Figura 6 mostra a curva tensão-deformação para o PS e três de seus copolímeros, evidenciando o grande aumento de elasticidade e resistência à tensão promovido no HIPS. A Tabela 8 apresenta um comparativo de propriedades do poliestireno (GPPS) e seus principais copolímeros: HIPS e ABS.

Figura 6: Curva tensão-deformação para o PS e copolímeros



Fonte: BRANDRUP et al., 1999.

Tabela 8: Comparação de características do PS e seus principais copolímeros

	GPPS	HIPS	ABS
Deformação de ruptura (%)	1 – 2	13-50	5 – 25
Resistência ao impacto (J/m)	13,3-21,4	26,7-587	160-320
Densidade relativa	1,04 – 1,05	1,03 – 1,06	1,03 – 1,58
Temperatura máxima (°C)	75-100	75-95	102-107

Fonte: FRIED, 1995.

A seguir são apresentadas informações sobre os principais copolímeros de poliestireno:

a) HIPS

O poliestireno de alto impacto (PSAI ou HIPS, do inglês *high impact polystyrene*) é uma blenda polimérica produzida por polimerização de estireno com o elastômero poli(butadieno) para melhorar as propriedades mecânicas, entre as quais a estabilidade dimensional e resistência ao impacto. O PS pode ser moldado com HIPS em qualquer proporção, o que vai influenciar diretamente as propriedades do material (WILKS, 2001). Comparado ao PS sem adição do elastômero, é mais resistente a solventes orgânicos, óleos e graxas (RIBEIRO, 2011). Os grânulos são opacos e amarelados (OLIVEIRA, 2006).

b) ABS

O poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS, do inglês *poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)*) tem uma alta resistência ao impacto (mesmo em baixas temperaturas), uma rigidez satisfatória e boa resistência ao calor e a produtos químicos. Produtos podem ser moldados com alta estabilidade dimensional e boa qualidade por técnicas simples de processamento. Embora cada uma dessas propriedades possa ser melhorada por outros termoplásticos, o ABS apresenta uma boa combinação de propriedades tecnicamente importantes em diferentes características. É amplamente utilizado em equipamentos eletrônicos, refrigeradores, brinquedos, artigos esportivos, na indústria automotiva e, mais recentemente, em impressoras 3D. O ABS tem uma relação muito favorável de custo-desempenho. Os grânulos são opacos e amarelados (WILKS, 2001; ULRICH, 1982).

c) SAN

O poli(acrilonitrila-estireno) (SAN, do inglês *poly(styrene-acrylonitrile)*) é um copolímero termoplástico transparente, com estrutura amorfa, obtido a partir da copolimerização dos monômeros de estireno e acrilonitrila. O copolímero tem uma temperatura de transição vítrea maior devido a presença de acrilonitrila na cadeia, tornando assim o material mais resistente a altas temperaturas. Os usos incluem recipientes de alimentos, utensílios de cozinha, produtos de informática, materiais de embalagem, caixas de baterias e plástico de fibras ópticas.

É matéria-prima para o ABS, onde poli(butadieno) é copolimerizado com SAN para resultar em um material muito mais resistente (WILKS, 2001; ULRICH, 1982).

d) SBR

O elastômero poli(butadieno-estireno) (SBR, do inglês *poly(styrene-butadiene-rubber)*) contém entre 14% a 25% de estireno e 75-85% de butadieno, o que lhe confere propriedades distintas e grande diversidade de aplicações. O SBR é amplamente utilizado na indústria de pneus. Em muitos casos necessita da presença de outros materiais para protegê-lo da baixa resistência à luz solar e a produtos químicos (WILKS, 2001; ULRICH, 1982).

3.3. RECICLAGEM DE ESPUMAS DE POLIESTIRENO

Grandes e crescentes quantidades de poliestireno expansível (EPS) e extrusado (XPS) são produzidos a cada ano, e, depois do uso, são considerados resíduos (GARCIA et al., 2009a). As espumas de poliestireno são materiais quimicamente inertes e não biodegradáveis, não contaminando quimicamente o solo, a água ou o ar (praticamente não se decompõe na natureza) (ABRAPEX, 2012). Porém podem causar considerável impacto ambiental se não forem recicladas ou reaproveitadas (pelo fato de não ser biodegradável) e ocuparem muito volume (devido a sua baixa densidade), ocasionando sérias dificuldades no transporte e deposição final (GARCIA et al., 2009a; SCHMIDT et al., 2011). A ação eólica espalha facilmente os resíduos de espumas de poliestireno não acondicionados corretamente, podendo ocasionar agravamento do impacto ambiental (SCHMIDT et al., 2011).

As alternativas mais comuns para lidar com resíduos de polímeros são a reciclagem mecânica e a revalorização energética, onde os resíduos são incinerados e a energia térmica gera eletricidade. A incineração de polímeros sofre grande oposição devido as metas de redução das emissões de dióxido de carbono. A reciclagem mecânica, que compreende a conversão do resíduo em novos produtos, é uma alternativa para os polímeros. Porém o custo de reciclagem de alguns polímeros reciclados é superior aos polímeros virgens, devido a

necessidade de classificação, transporte e limpeza dos resíduos poliméricos (GARCÍA et al., 2009b). Além disso, o processo de fusão durante a reciclagem mecânica causa degradação das cadeias poliméricas e a consequente perda de qualidade do poliestireno reciclado (HATTORI et al., 2008).

Há diferentes formas de se reaproveitar as espumas de poliestireno. Podem ser usados como substrato para drenagem e para o melhoramento de solo devido à aeração promovida, ou reutilizados na construção civil (“concreto leve”), no artesanato, entre outros usos (SCHMIDT et al., 2011).

O símbolo de reciclagem do EPS e do XPS é o mesmo do poliestireno (PS), que utiliza o número seis envolto pelo triângulo da reciclagem, apresentado na Figura 7. A ABNT recomenda este símbolo utilizado mundialmente através da norma NBR 13.230:2008 (SINDIPLAST, 2011; ABRE, 2012).

Figura 7: Símbolo de reciclagem do PS e derivados.



Fonte: ABRE, 2012.

Outros processos para a reciclagem do PS devem ser investigados para reduzir o custo e melhorar a qualidade do produto. A dissolução em solventes adequados pode reduzir em até 100 vezes o volume das espumas de poliestireno, sem que ocorra a degradação das cadeias poliméricas (GARCIA et al., 2009b).

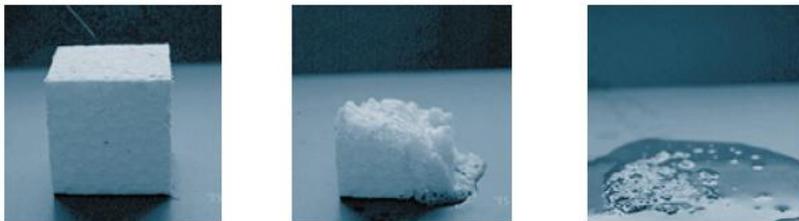
3.3.1. Reciclagem pela dissolução

A reciclagem de espumas de poliestireno por dissolução em solventes pode ter um importante papel na reciclagem, sendo uma alternativa a incineração e a reciclagem mecânica. Segundo Garcia et al. (2009a), é uma das formas mais eficientes e baratas de se reciclar este tipo de material. As principais vantagens desta técnica são: o volume

dos polímeros é reduzido; diferentes plásticos podem ser separados; aditivos e impurezas podem ser removidos; produtos de maior qualidade podem ser obtidos (KAMPOURIS et al., 1987).

Um solvente “verde” para a reciclagem do poliestireno deve ser elaborado a partir de recursos naturais, ter uma alta solubilidade para as espumas de PS, e produzir o mínimo de degradação da cadeia polimérica. O uso de terpenos para dissolução das espumas de poliestireno não causa a degradação das cadeias poliméricas (GARCIA et al., 2009a). Na Figura 8 é mostrada uma amostra de EPS sendo dissolvido por *d*-limoneno, em diferentes tempos (0, 30 e 180 segundos) (SONY, 2003).

Figura 8: Poliestireno expansível (EPS) dissolvido por *d*-limoneno



Fonte: SONY, 2003.

Diversos fatores, como o transporte dos resíduos, perda de solvente e a energia necessária para a evaporação do solvente tem que ser levados em consideração para a operação otimizada do processo de reciclagem pela dissolução em solventes orgânicos (KAMPOURIS et al., 1987).

3.3.2. Dissolução em terpenos

Os terpenos compreendem uma classe de produtos naturais composta por mais de 30.000 compostos. Tem sido utilizado na indústria médica, cosmética, perfumaria, alimentícia, entre outros (GARCIA et al., 2009b). Os monoterpênicos são derivados do ciclohexano com um grupo isopropil.

Na Figura 5, item 3.2, é apresentada a fórmula estrutural dos terpenos *d*-limoneno e *p*-cimeno, além do poliestireno. A semelhança

estrutural entre os compostos é um dos fatores que explicam a dissolução.

Na reciclagem de espumas de PS pela dissolução em solução de terpenos, o poliestireno e os solventes podem ser recuperados da solução com altos rendimentos (HATTORI et al., 2008). Em cada região a escolha do melhor solvente pode variar dependendo da disponibilidade comercial e do preço dos solventes naturais em diferentes partes do mundo (GARCIA et al., 2009b).

Atualmente 98% do *d*-limoneno disponível no mercado é obtido do óleo da casca da laranja. Ele é produzido de um recurso renovável, sendo um subproduto do processamento industrial do suco de laranja (GARCIA et al., 2009a). O Brasil é o maior exportador de suco de laranja, sendo responsável por 85% da exportação mundial em 2010. Neste mesmo ano 86% de toda a laranja colhida no Brasil foi direcionada para a indústria do suco, que produziu em torno de dois milhões de toneladas de suco de laranja (CITRUSBR, 2012). O extrato obtido pela destilação a vácuo e baixa temperatura do subproduto oleoso do processamento do suco de laranja é chamado comercialmente de terpenos de laranja, e tem em sua composição normalmente pelo menos 90% de *d*-limoneno (RIKEN, 2005).

O *d*-limoneno é considerado um bom solvente para o PS, sendo utilizado para dissolução de espumas de poliestireno em altas concentrações (NOGUCHI et al., 1998; HATTORI et al., 2008; GARCIA et al., 2009a).

3.3.2.1. Dissolução em *d*-limoneno

O limoneno é um hidrocarboneto cíclico insaturado e volátil. É classificado como monoterpene e deriva da fórmula molecular $C_{10}H_{16}$, sendo formado por duas unidades de isopreno (GARCIA et al., 2009a). O limoneno é extraído principalmente das cascas de frutas cítricas, sendo o principal componente do óleo essencial da casca (NOGUCHI et al., 1998; HATTORI et al., 2010; GARCIA et al., 2009a). O 4-isoprenil-1-metil-ciclo-hexeno foi identificado na estrutura de mais de 300 espécies vegetais (BURDOCK, 2010). O limoneno é uma molécula que apresenta quiralidade, ou seja, é opticamente ativo. Os enantiômeros

podem ser diferenciados através do odor, pois o *d*-limoneno possui odor de laranja e o *l*-limoneno de limão (SCHLISCHTING, 2008).

Nos óleos essenciais de frutas cítricas, o *d*-limoneno é o componente mais expressivo, atingindo normalmente concentrações acima de 90% (SCHLISCHTING, 2008). O limoneno é geralmente extraído do óleo essencial obtido no suco de laranja pela sua baixa solubilidade em água, alta tendência à autoxidação e polimerização, e formação de “*off-flavors*”, tornando-se um subproduto industrial. Este subproduto é adequado para bioconversões a compostos de alto valor comercial, e existem diversas aplicações para o limoneno, como solvente para resinas, síntese de compostos químicos, tintas, detergentes, além de recentes estudos sobre propriedades farmacológicas (ação antimicrobiana, antitumoral e antiparasitária) (MARÓSTICA; PASTORE, 2007; SCHLISCHTING, 2008).

Na Tabela 9 são apresentadas propriedades do *d*-limoneno e na Tabela 10 são mostradas as constantes da equação de Antoine, que é utilizada para estimar a pressão de saturação em função da temperatura. As constantes A, B e C são empíricas e tem validade para somente um intervalo de temperaturas. Nos dados estimados por Rong et al. (2012), apresentados na tabela, a unidade de medida de pressão é o Pascal e a de temperatura é Kelvin.

Tabela 9: Propriedades do *d*-limoneno

Propriedade		Valor	Unidade
Massa molar	*	136,24	g/mol
Densidade	**	0,845	g/cm ³
Temperatura de fusão	***	-74	°C
Temperatura de ebulição	**	176	°C
Temperatura de auto-ignição	**	237	°C
Temperatura de fulgor (<i>flash point</i>)	**	50	°C
Viscosidade (25 °C)	**	0,9	cP
Calor de fusão	***	84	kJ/kg
Calor latente de vaporização	***	290	kJ/kg
Capacidade calorífica (C _p) (50°C)	*	250	J/(mol.°C)
Capacidade calorífica (C _p) (50°C)	*	0,44	cal/(g.°C)

Fonte: * NIST, 2012.
 ** FLORIDACHEMICAL, 2012.
 *** CHEMICALDICTIONARY, 2012.

Tabela 10: Constantes da equação de Antoine para o *d*-limoneno

A	B	C	Intervalo temperatura (K)
9,13274	1583,988	-66,875	320 – 450,7

*Nota: P em Pascal e T em Kelvin

Fonte: RONG et al., 2012.

3.3.2.2. Dissolução em *p*-cimeno

O *para*-cimeno é um hidrocarboneto aromático e volátil, de fórmula molecular $C_{10}H_{14}$, incolor e líquido a temperatura ambiente. A sua estrutura é constituída por um anel de benzeno *para*-substituído com um grupo metil e um grupo isopropil. Existem dois isômeros geométricos: *m*-cimeno e *o*-cimeno. O *p*-cimeno é o único isômero natural, sendo constituinte de diversos óleos essenciais, onde se destaca o óleo essencial de cominho, tomilho e alecrim (VIUDA-MARTOS et al., 2007). Na Tabela 11 são apresentadas propriedades do *p*-cimeno.

Tabela 11: Propriedades do *p*-cimeno

Propriedade		Valor	Unidade
Massa molar	*	134,21	g/mol
Densidade	**	0,857	g/cm ³
Temperatura de fusão	**	-68	°C
Temperatura de ebulição	**	177	°C
Calor latente de vaporização	**	284	kJ/kg
Capacidade calorífica (C_p) (50°C)	*	254	J/(mol.°C)
Capacidade calorífica (C_p) (50°C)	*	0,45	cal/(g.°C)

Fonte: * NIST, 2012.

** CAMEOCHEMICALS, 2012.

3.2.2.3. Separação do solvente

O poliestireno obtido por dissolução em terpenos e posterior destilação praticamente não sofre degradação da massa molar porque o solvente age como antioxidante durante o processo de aquecimento (NOGUCHI et al., 1998). No processo de destilação a vácuo Garcia

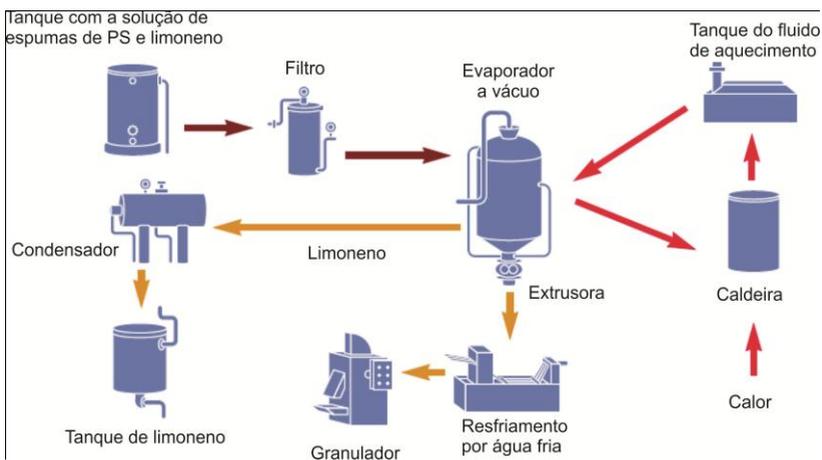
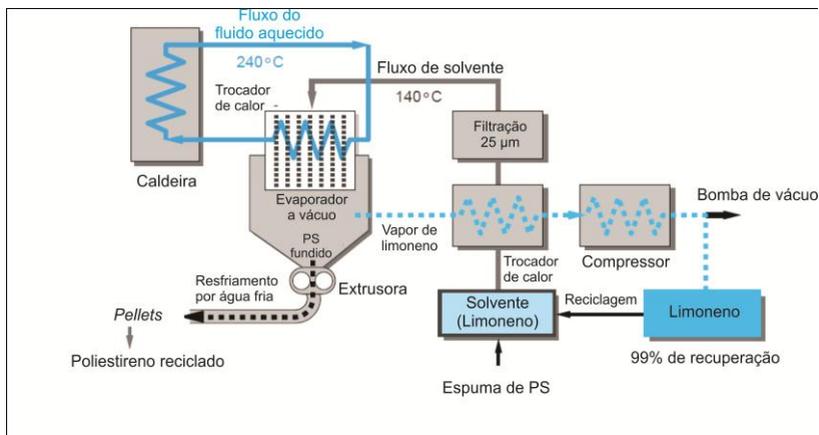
et al. (2009) verificou uma branda coloração no solvente devido aos pigmentos presentes no EPS.

A destilação de soluções de PS dissolvido em terpeno recuperou mais de 97% do poliestireno, $94,9 \pm 1,1\%$ do *d*-limoneno e $96,5 \pm 0,4\%$ do *p*-cimeno (HATTORI et al., 2010; HATTORI et al., 2008).

Segundo Noguchi et al. (2011), o poliestireno reciclado por dissolução em *d*-limoneno por cinco vezes contém ao menos $0,3 \times 10^{-2}$ mol/100 g (equivalente a 0,41 g/100g) de limoneno residual, porém mantém suas propriedades mecânicas originais porque há somente 12% de redução da massa molar do PS, enquanto o poliestireno obtido por reciclagem mecânica apresenta 35% de redução devido a degradação física e térmicas das cadeias do polímero. Hattori et al. (2010) relata na destilação de soluções de PS dissolvido em terpeno uma redução de 8% na massa molar do PS para a dissolução em *d*-limoneno, e redução de 2% na massa molar para a solubilização em *p*-cimeno.

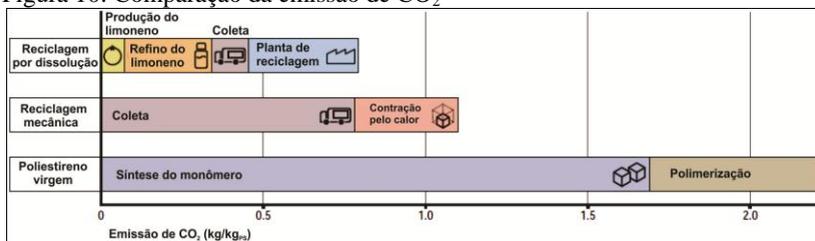
3.2.2.4. Processo *Orange R-net*

Na Figura 9 é representado o diagrama esquemático do processo de reciclagem por dissolução em limoneno utilizado pela empresa Sony no projeto *Orange R-net*. A solução passa por um filtro de 25 μm para remover impurezas provenientes da coleta de material pós-consumo. O limoneno apresenta grande seletividade na dissolução, sendo o PS o único polímero a se solubilizar, possibilitando a retirada de etiquetas, poeira e outros contaminantes. Na figura, a linha cinza representa o aquecimento da solução a 140 °C para reduzir a viscosidade e facilitar a passagem pelo filtro de 25 μm . A linha azul representa um novo aquecimento a 240 °C, para evaporação do solvente em um evaporador a vácuo. Não é observada oxidação e degradação da cadeia polimérica, pois o limoneno oxida antes do poliestireno, produzindo produtos de alta qualidade, que podem servir de matéria-prima para novos usos do PS, inclusive espumas semi-rígidas. O poliestireno passa então por uma extrusora, é resfriado em um banho de água e peletizado em um granulador (linha preta pontilhada). O limoneno condensado pode ser reutilizado infinitamente (SONY, 2003).

Figura 9: Diagrama do fluxo de processo *Orange R-net*

Fonte: SONY, 2003.

A Sony (2003) elaborou também uma avaliação do ciclo de vida, que consiste em uma técnica de avaliação onde se soma o impacto ambiental de um produto em todas as etapas de sua existência. Na Figura 10 e na Tabela 12 são apresentados dados publicados pela empresa comparando a reciclagem por dissolução, a reciclagem mecânica utilizando compressão por aquecimento e a produção de poliestireno virgem.

Figura 10: Comparação da emissão de CO₂

Fonte: SONY, 2003.

Tabela 12: Comparação entre diferentes formas de obtenção de PS

	Emissão de CO ₂ (kg/kg _{ps})	Consumo de energia (MJ/kg _{ps})
Reciclagem por dissolução	0,79	12,8
Reciclagem mecânica tradicional	1,12	16,1
Produção de PS virgem	2,23	76,5

Fonte: SONY, 2003.

3.4. VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

A viscosidade de um fluido newtoniano pode ser descrita pela lei de Newton, que determina que a deformação de um fluido cresce contínua e linearmente, qualquer que seja a tensão aplicada. A definição newtoniana clássica para a viscosidade é apresentada na equação (1), sendo η a viscosidade absoluta, τ a tensão de cisalhamento (razão entre a força aplicada e a área cisalhada) e $\dot{\gamma}$ a taxa de deformação (MELLO et al., 2006; FRIED, 1995).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

Se a viscosidade for independente da tensão aplicada ou do gradiente de velocidade, o fluido é denominado newtoniano. Fluidos não-newtonianos são aqueles cuja viscosidade depende da tensão aplicada ou do gradiente de velocidade. O comportamento newtoniano está praticamente restrito a moléculas de baixa massa molar. Porém soluções poliméricas se comportam como fluidos newtonianos em soluções diluídas (MELLO et al., 2006).

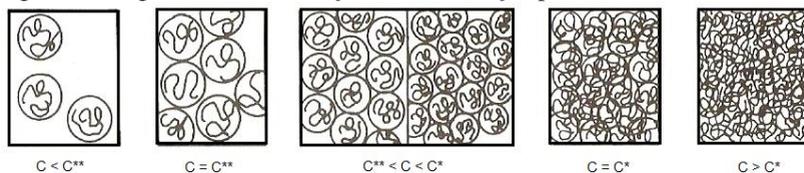
Outra definição importante é a viscosidade cinemática, definida como a razão entre a viscosidade absoluta (η) e a massa específica (ρ), equação (2).

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2)$$

Para soluções muito diluídas, as cadeias de polímeros estão amplamente separadas e não se sobrepõem, como mostra a Figura 11. Em concentrações mais baixas do que a concentração crítica c^* , as cadeias estão livres para se moverem individualmente, podendo ser considerado um fluido newtoniano (MELLO et al., 2006). A região crítica c^{**} representa a transição da região muito diluída para a região diluída, e nesta concentração os volumes hidrodinâmicos das cadeias individuais começam a se tocar. Com o aumento da concentração ($c > c^*$), as cadeias começam a se sobrepor e, finalmente, novelos são formados e promovem grande aumento da viscosidade (FRIED, 1995).

A concentração crítica c^* é relacionada a um aumento abrupto na variação da viscosidade relativa (ou da viscosidade específica) com a concentração. Abaixo de c^* , a viscosidade é proporcional a concentração do polímero, mas acima de c^* , a viscosidade é proporcional a aproximadamente à quinta potência da concentração (FRIED, 1995). Os regimes de concentração e as concentrações críticas c^* e c^{**} são representados na Figura 11.

Figura 11: Regimes de concentração de uma solução polimérica



Fonte: FRIED, 1995.

3.4.1. Viscosidade de soluções poliméricas diluídas

Medidas de viscosidade a partir de soluções poliméricas diluídas possibilitam a determinação da viscosidade intrínseca e da constante de Huggins. A viscosidade intrínseca fornece informações

sobre a miscibilidade e é utilizada para determinação da massa molar de polímeros em soluções empregando-se a equação de Mark-Houwink-Sakurata, representada na equação (3). O termo \bar{M}_v representa a massa molar viscosimétrica média do polímero, e as constantes K e a são empíricas e específicas para cada polímero, solvente e temperatura (FRIED, 1995; MELLO et al., 2006).

$$[\eta] = K\bar{M}_v^a \quad (3)$$

A constante de Huggins, k_H , fornece informações sobre as interações entre polímero e solvente. Quanto menor for o seu valor, melhor deverá ser o solvente, ou seja, mais solvatada deverá estar a macromolécula. Estudos indicam que valores menores que 0,5 são considerados bons solventes para soluções poliméricas. A viscosidade de soluções diluídas é afetada pela massa molar e pela conformação molecular do polímero. Na literatura está descrito que um aumento na massa molar de um polímero provoca um aumento na viscosidade intrínseca (MELLO et al., 2006).

A viscosidade intrínseca pode ser definida como o limite da viscosidade reduzida quando a concentração tende a zero (diluição infinita), representada pela equação (4). O parâmetro $c[\eta]$ é a medida da fração, em volume, do polímero presente na solução (MELLO et al., 2006). A equação (5) apresenta a definição da viscosidade específica, onde η_0 é a viscosidade do solvente puro. A equação (6) define a viscosidade reduzida ou, conforme recomenda a nomenclatura da IUPAC, número de viscosidade (*viscosity number*) (FRIED, 1995).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (4)$$

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} \quad (5)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (6)$$

A viscosidade específica está diretamente relacionada à viscosidade relativa, conforme apresentado nas equações (7) e (8).

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (7)$$

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (8)$$

A viscosidade específica determina a contribuição do polímero sobre a viscosidade da solução, e pode ser considerada como o aumento na viscosidade da solução devido à presença do polímero, em relação à viscosidade do solvente. A viscosidade reduzida (Equação 4) é uma grandeza que expressa a viscosidade específica por unidade de concentração. Quando este parâmetro é extrapolado a uma diluição infinita, obtém-se um valor de viscosidade chamado de viscosidade intrínseca, em condições onde as moléculas podem ser consideradas como isoladas e sem entrelaçamentos. Assim, a partir da medida da viscosidade específica, é possível obter a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) por meio de extrapolação gráfica (MELLO et al., 2006).

Diversas equações matemáticas estão disponíveis na literatura para determinar a viscosidade intrínseca de uma solução polimérica por extrapolação gráfica. As mais utilizadas são as equações de Huggins e de Kraemer, apresentadas pelas equações (9) e (10), onde os índices H e K estão relacionados às respectivas equações (MELLO et al., 2006).

$$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad (9)$$

$$\frac{\ln(\eta_{\text{rel}})}{c} = [\eta]_K + k_K \cdot [\eta]_K^2 \cdot c \quad (10)$$

3.4.2. Variação da viscosidade com a temperatura

A variação da viscosidade com a temperatura de uma solução polimérica pode ser correlacionada pela equação de Arrhenius, apresentada na equação (11). Os índices r são relacionados à uma viscosidade e temperatura de referência, E_a é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases (FRIED, 1995).

$$\eta = \eta_r \cdot e^{\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \right]} \quad (11)$$

3.4.3. Viscosidade de soluções dissolvidas em terpenos

Para soluções de EPS dissolvido em terpenos com 5% em massa de poliestireno, Hattori et al. (2010) mediu a viscosidade aparente a tensão de cisalhamento constante (a 100 rpm). Na Tabela 13 são mostrados os resultados publicados por este autor.

Tabela 13: Dados da literatura para a viscosidade de solução de PS e terpenos

Solvente com 5% de PS dissolvido	Viscosidade (cP) a 40°C
<i>d</i> -Limoneno	2,5
<i>p</i> -Cimeno	2,3

Fonte: HATTORI et al. (2010).

3.5. SECADORES DE TAMBOR

Secadores de tambor foram desenvolvidos no início do século XX, e a primeira patente foi registrada na Alemanha por Mahler e Supf em 1921, para uso na pré-gelatinização de amido. Também conhecido como secador a tambor ou secador de rolos, são cilindros metálicos que giram horizontalmente, aquecidos geralmente por vapor de água. A solução a ser seca é aplicada na forma de uma fina camada sobre a superfície externa do tambor. A desidratação acontece pela evaporação do solvente durante a rotação do tambor, e o produto seco é despreendido do cilindro por um raspador (também conhecido como faca ou lâmina), posicionado a cerca de três quartos da rotação completa. A velocidade de rotação, a temperatura da superfície do tambor e a espessura da camada são ajustadas de modo a dar o teor de umidade (ou o teor de solvente residual) desejado para o produto final (DAUD, 2006; FOUST et al., 1982). São utilizados para secagem de diversos produtos na indústria de alimentos e na indústria química, onde pode se destacar (RICHARDSON; COULSON, 2002; DAUD, 2006):

- a) Alimentos infantis, cereais matinais, amido pré-gelatinizado;
- b) Massas de frutas, purê, gelatina, goma arábica, leveduras;
- c) Leite e produtos lácteos, farinha láctea;
- d) Adesivos de base animal; pesticidas, detergentes, polímeros.

Os secadores de tambor permitem uma produção elevada e são eficientes e econômicos, principalmente para secagem de soluções viscosas (DAUD, 2006). A solução fica aderida à superfície aquecida

usualmente entre 6 a 15 segundos. Materiais sensíveis podem requerer tempo mais curto de secagem a fim de evitar a decomposição térmica. Os valores de coeficiente de transferência de calor são normalmente na faixa de 1 a 2 kW/m².K (RICHARDSON; COULSON, 2002). A velocidade de rotação aplicada varia normalmente entre 1 rpm e 10 rpm (FOUST et al., 1982).

A operação e projeto do secador de tambor visando a um serviço especial são complexos. Usualmente, o projeto deve ser baseado em ensaios em planta-piloto, efetuados nas condições operacionais que se pretende adotar. Mesmo assim, os métodos de ampliação de escala não são seguros. As experiências com os secadores a tambor fornecem considerável informação sobre a secagem de certos materiais particulares sob algumas condições de operação. Os resultados não podem ser diretamente extrapolados para unidade de porte industrial, nem podem ser aplicados à secagem de outros materiais (FOUST et al., 1982).

Os problemas mais comuns na operação dos secadores de tambor estão relacionados com a aderência da camada da solução no tambor, e com a obtenção das condições apropriadas a atribuir ao produto às propriedades desejadas. Uma elevada taxa de produção só pode ser atingida quando a camada de sólido secante é espessa, densa e contínua. Para isto, a solução de alimentação deve ser tão concentrada e viscosa quanto possível. Uma solução pouco viscosa pode não aderir à superfície do cilindro. Também não é recomendada a secagem de produtos secos que sejam sólidos duros ou arenosos, pois podem danificar a superfície do tambor (FOUST et al., 1982).

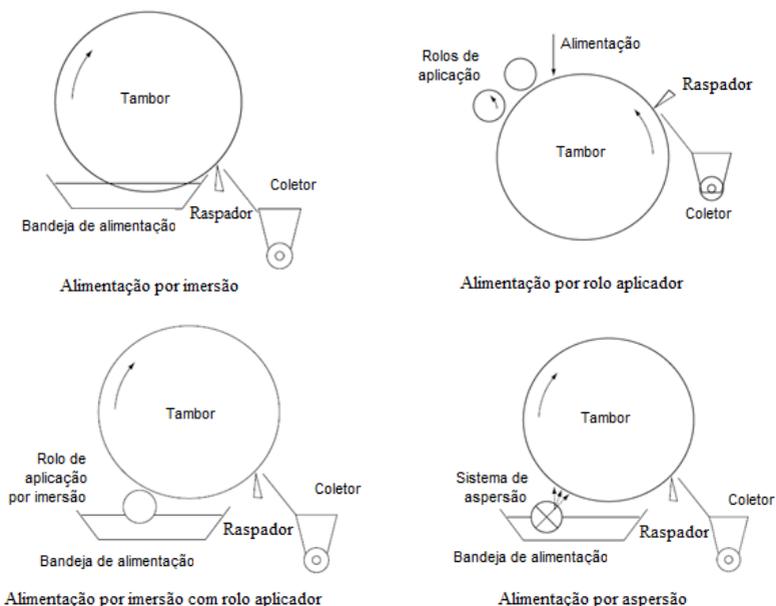
A qualidade do produto obtido pode ser avaliada por diversos fatores, tais como teor de umidade (ou teor de solvente residual), espessura, porosidade, capacidade de umedecimento e reidratação, bem como a obtenção da estrutura molecular adequada (na forma terapêutica) para produtos farmacêuticos (DAUD, 2006).

3.5.1. Tipos de secador de tambor

Os secadores de tambor podem ser classificados quanto ao número de tambores e o sistema de aplicação da solução à superfície do

tambor. Relacionado ao número de tambores, pode ser classificado em único, duplo ou geminado. Quanto ao sistema de alimentação, pode ser classificado em imersão, aspersão e por rolo aplicador (ou cilindro auxiliar) (DAUD, 2006; TANG, 2003; FOUST et al., 1982). Exemplos de secadores de tambor único com diferentes formas de alimentação são apresentados na Figura 12.

Figura 12: Secadores de tambor único



Fonte: DAUD, 2006.

Nos secadores a tambor duplo (Figura 13) a solução é introduzida entre os dois tambores gigantes. A espessura da camada aderida depende da viscosidade da solução, do material da superfície aquecida e do espaçamento entre os tambores (FOUST et al., 1982).

Figura 13: Secadores de tambor duplo

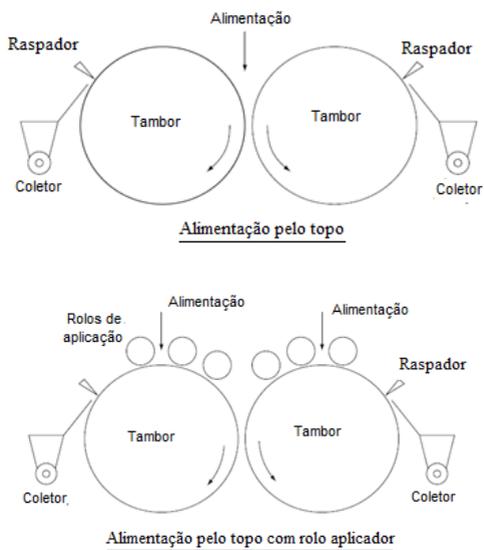
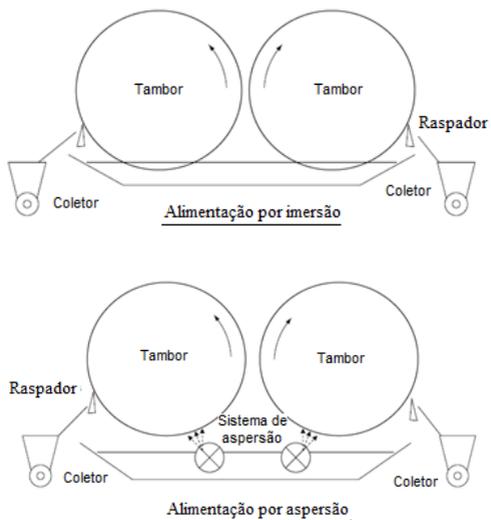


Figura 14: Secadores de tambor geminado



Os secadores a tambor geminados (Figura 14) operam com o mesmo princípio do secador a tambor duplo, exceto em que giram em direções opostas, ou seja, no topo afastam-se um do outro. Quando o sistema de alimentação é por imersão, o espaçamento entre os tambores não influencia a espessura da camada, mas pode ser ajustado para evitar a formação de bolhas e uniformizar a camada aderida sobre os tambores. Esta forma de alimentação, a mais simples, consiste em fazer os tambores girarem parcialmente imersos na solução. A alimentação pelo topo permite a formação de uma camada de secagem espessa, sendo um método vantajoso quando o material é granular e seco com facilidade. A alimentação por sistema de aspersão (*splash* ou *spray*, em inglês), Figura 14, força a solução contra os tambores e ajuda a impedir o descolamento à medida que a secagem avança (FOUST et al., 1982).

3.5.1.1. Alimentação por imersão com rolo aplicador

O que caracteriza o sistema de alimentação por imersão com rolo aplicador (Figura 12) é a presença de um cilindro auxiliar imerso no reservatório (que pode ser aquecido). O rolo aplicador transfere parte do líquido para o tambor principal localizado acima dele, e uma pequena quantidade da solução retorna para o reservatório. Para este sistema de alimentação a espessura da camada é influenciada principalmente pelas velocidades de rotação, pela razão entre o diâmetro do cilindro principal e o diâmetro do cilindro auxiliar, e pela viscosidade e tensão superficial da solução (DAUD, 2006).

3.5.1.2. Secador de tambor encoberto

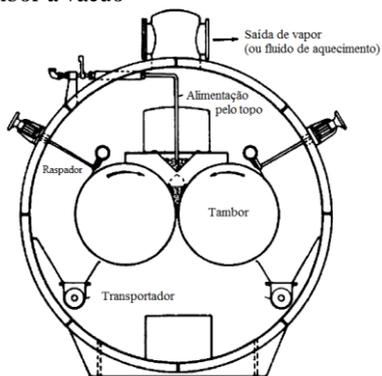
Se o solvente necessita ser recuperado, os secadores podem ser encobertos para captar e posteriormente condensar o solvente evaporado. Os secadores também são encobertos em casos que a secagem gera muita poeira (DAUD, 2006). Os tambores também podem estar em um ambiente praticamente hermético para a utilização de vácuo, conforme apresentado a seguir.

3.5.1.3. Secador de tambor a vácuo

Materiais sensíveis ao calor podem ser secos em um secador de tambor a vácuo, pois a redução da pressão reduz a temperatura de

ebulição dos solventes. Os cilindros são mantidos em ambientes fechados sob pressão negativa (DAUD, 2006). O material seco é coletado por dois transportadores e levado geralmente à dois recipientes distintos, para possibilitar que durante a retirada do material de um compartimento, o outro continue sendo preenchido (RICHARDSON; COULSON, 2002). A Figura 15 apresenta o esquema de um secador de tambor duplo a vácuo.

Figura 15: Secador de tambor a vácuo



Fonte: RICHARDSON; COULSON, 2002.

Todos os tipos de secadores a tambor operam com princípios semelhantes de secagem, apresentados a seguir.

3.5.2. Princípios envolvidos

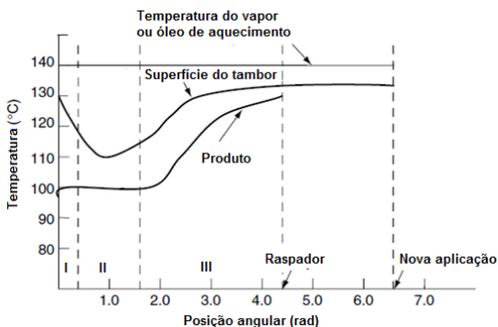
Para a secagem de produtos dissolvidos em água em secador de tambor aquecido à temperatura superior a 100 °C por vapor de água, Tang (2003) classificou em três períodos a secagem durante uma rotação do cilindro aquecido. A Figura 16 apresenta a curva típica de temperaturas durante a secagem, e a Figura 17 mostra a curva típica de secagem (em base seca), ambas com destaque nos três períodos distintos de secagem, I, II e III, descritos a seguir.

a) Zona de aquecimento inicial (I)

A exposição repentina da solução com a superfície do tambor aquecido evapora a água devido ao grande fluxo de calor. A maior parte da umidade é perdida nesta etapa inicial da secagem, onde o coeficiente

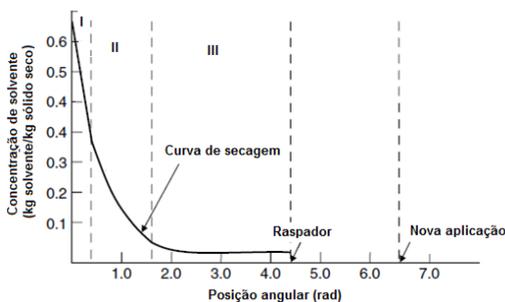
global de transferência de calor atinge usualmente valores entre 2.000 e 7.000 W/m².°C (DAUD, 2006; TANG, 2003).

Figura 16: Curva típica de temperaturas durante a secagem



Fonte: DAUD, 2006.

Figura 17: Curva típica de secagem (base seca) em secador de tambor



Fonte: DAUD, 2006.

b) Zona de temperatura do produto constante (II)

Após atingir a temperatura de ebulição, a maior parte da água evapora e a temperatura do produto se mantém constante. O fluxo de calor atinge valores de até 85 kW/m², e o coeficiente global de transferência de calor atinge normalmente valores entre 600 e 1.200 W/m².°C (TANG, 2003).

c) Zona de aumento de temperatura do produto (III)

Depois de removida as frações de água livre, a taxa de evaporação reduz significativamente. O calor transferido pelo vapor gradualmente excede a energia liberada pela evaporação, e

consequentemente a temperatura do cilindro aumenta. A secagem do produto a taxas de evaporação cada vez menores acontece até o momento que o produto seco é removido pelo raspador. O coeficiente global de transferência de calor atinge valores entre 200 e 2.000 $W/m^2 \cdot ^\circ C$, dependendo da espessura da camada de secagem, da temperatura da superfície do tambor e da temperatura de ebulição do solvente. Depois da remoção do produto do tambor, a temperatura da superfície do cilindro continua a aumentar até a nova aplicação da solução, reiniciando o ciclo (TANG, 2003).

3.5.3. Controle de secadores de tambor

A estratégia de controle mais utilizada limita-se a manter as condições de operações estáveis, sem o controle de nenhuma variável de saída do processo. Os *set-points* para as variáveis que se deseja controlar do processo são, em muitos casos, desenvolvidos por tentativa e erro para cada produto. A temperatura do tambor é geralmente controlada pela pressão do vapor, principalmente em secadores industriais (em equipamentos menores pode ser utilizado sistema de aquecimento elétrico). A umidade final (ou teor de solvente residual) pode então ser controlada pela variação da velocidade do tambor (DAUD, 2006).

Esta estratégia é adotada por causa da complexidade do processo e da indisponibilidade, até pouco tempo atrás, de sensores *online* apropriados e precisos para medição da umidade (DAUD, 2006). Rodriguez et al. (1996a) e Rodriguez et al. (1996b) propõe um sistema de controle onde correlaciona a umidade final com a temperatura da camada de secagem antes do raspador, medida por sensores de temperatura infravermelhos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Foram utilizadas amostras de EPS provenientes de produtos pós-consumo. As superfícies das amostras foram limpas com um pano seco, sem a utilização de água ou qualquer produto químico para limpeza. Devido a variedade das amostras, foi determinada a densidade aparente de quatro diferentes amostras.

4.1.1. Determinação da densidade aparente

Para cada uma das amostras de EPS foram realizadas cinco medições de densidade aparente. De cada um dos blocos de EPS foram cortadas, com o auxílio de um estilete, amostras em formato retangular e suas dimensões (de 1,5 mm a 4,0 mm \pm 0,1) foram medidas com um paquímetro. Tiveram então suas massas medidas em balança analítica (marca Marte, Modelo AY220), e a densidade aparente (em kg/m³) foi calculada pela razão entre a massa e o volume calculado da amostra.

4.2. ENSAIOS DE DISSOLUÇÃO

Os ensaios de dissolução foram realizados em béqueres de 500 mL e 1000 mL, preenchidos até aproximadamente 300 mL e 600 mL com o solvente, respectivamente. A massa de solvente em cada béquer foi medida com uma balança semi-analítica (marca Gehaka, modelo BG200). As amostras de EPS tiveram suas massas medidas em balança semi-analítica (marca Gehaka, modelo BG200) e foram quebradas manualmente e despejadas no recipiente, que foram tampados para evitar a evaporação do solvente. Após a dissolução, foi adicionada maior quantidade de amostra, até a concentração desejada (entre 0,01 g_{PS}/g_{terpeno} e 0,70 g_{PS}/g_{terpeno}).

4.2.1. Solventes utilizados

O *d*-limoneno utilizado (marca Vetec) tem ao menos 95% do solvente, e o *p*-cimeno utilizado (marca Sigma Aldrich) contém ao menos 99% do terpeno.

4.3. EQUIPAMENTO DE SECAGEM

Foi utilizado para secagem da solução um secador de tambor único com sistema de alimentação por imersão com rolo aplicador (

Figura 19: Desenho do secador de tambor utilizado.). Todas as peças do secador são de aço inoxidável, sendo o tambor principal revestido com poli(tetrafluor-etileno) (PTFE), um material antiaderente. O equipamento foi construído sob encomenda pela empresa Metalúrgica Metalquim Ltda.

O aquecimento do tambor é realizado pela circulação de óleo, aquecido por resistência elétrica de 3000 W, atingindo uma temperatura na camisa de até 120 °C. A rotação do tambor principal varia de 0,47 rpm a 2,00 rpm e a comunicação com o secador é realizada através de um Controlador Lógico Programável – CLP conectado a um microcomputador, com interface desenvolvida em Visual Basic e executada em ambiente MS Excel. São monitoradas e controladas em tempo real a temperatura da camisa e a velocidade de rotação do tambor. Na Figura 18 é mostrada a imagem da planilha de supervisão.

O nível da solução é controlado manualmente, com o auxílio de um compartimento com registro hidráulico. O nível é controlado visualmente com novas adições de solução a cada 10 minutos, mantendo-se um volume de aproximadamente 1,5 L de solução.

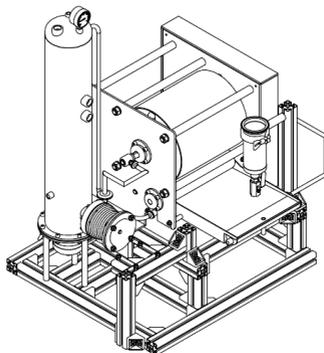
Figura 18: Programa de supervisão e controle do secador de tambor



Fonte: METALQUIM (2009).

A planilha de operação em MS Excel gera um relatório com atualização a cada 25 segundos, com dados de temperatura da camisa ($^{\circ}\text{C}$), potência enviada ao sistema de aquecimento do óleo (W) e rotação (rpm) e torque (%) do motor do tambor principal.

Figura 19: Desenho do secador de tambor utilizado.



Fonte: METALQUIM (2009).

4.3.1. Ensaios realizados

A secagem foi realizada em diferentes condições de operação do secador: temperatura da camisa variando de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $116\text{ }^{\circ}\text{C}$ e rotação do tambor variando de $0,47\text{ rpm}$ a $0,57\text{ rpm}$. Testes preliminares realizados no secador indicaram que valores maiores de rotação ou inferiores de temperatura não propiciam a retirada adequada do material do secador, restando grande teor residual de solvente, notados pela maleabilidade do produto seco (o PS é quebradiço), impossibilitando a raspagem do produto no secador de tambor. Temperaturas maiores foram evitadas por limitações no equipamento de secagem (temperatura máxima recomendada de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$). Concentrações menores foram impossibilitadas de serem testadas no equipamento de secagem, pois a viscosidade aparente atingida ($3.575 \pm 390\text{ cP}$ nas amostras avaliadas a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e na concentração de $0,5\text{ g}_{\text{PS}}/\text{g}_{\text{terpeno}}$) não foi suficiente para propiciar a aderência de uma camada que pudesse ser adequadamente raspada do tambor. A Tabela 14 apresenta os experimentos realizados.

Tabela 14: Ensaios de secagem em secador de tambor realizados

Ensaio	Temperatura	Rotação	Concentração	Terpeno
1	90	0,47	0,59	<i>d</i> -Limoneno
1	90	0,57	0,59	<i>d</i> -Limoneno
1	100	0,47	0,59	<i>d</i> -Limoneno
1	100	0,57	0,59	<i>d</i> -Limoneno
2	95	0,47	0,71	<i>d</i> -Limoneno
2	95	0,57	0,71	<i>d</i> -Limoneno
2	103	0,47	0,71	<i>d</i> -Limoneno
2	103	0,57	0,71	<i>d</i> -Limoneno
2	110	0,47	0,71	<i>d</i> -Limoneno
2	110	0,57	0,71	<i>d</i> -Limoneno
2	116	0,47	0,71	<i>d</i> -Limoneno
2	116	0,57	0,71	<i>d</i> -Limoneno
3	95	0,47	0,58	<i>p</i> -Cimeno
3	95	0,57	0,58	<i>p</i> -Cimeno
3	103	0,47	0,58	<i>p</i> -Cimeno
3	103	0,57	0,58	<i>p</i> -Cimeno
3	110	0,47	0,58	<i>p</i> -Cimeno
3	110	0,57	0,58	<i>p</i> -Cimeno
3	103	0,47	0,59	<i>d</i> -Limoneno
3	103	0,57	0,59	<i>d</i> -Limoneno
3	110	0,47	0,59	<i>d</i> -Limoneno
3	110	0,57	0,59	<i>d</i> -Limoneno

4.3.2. Determinação da taxa de geração de material desprendido

A taxa de geração de material desprendido foi determinada pela razão entre a massa de material desprendido pelo raspador e o tempo de operação em cada uma das condições (após a estabilização, que compreende cerca de 5 minutos). Foi avaliada pela massa de material retido no raspador para tempos entre 60 e 150 segundos. As amostras tiveram suas massas medidas em balança semi-analítica (marca Gehaka, modelo BG200) e foram encaminhadas para determinação de teor de solvente residual.

4.3.3. Determinação da taxa de geração de material seco

As taxas de geração de material desprendido tiveram a subtração do teor de terpeno residual, e foi então calculada a taxa de geração de material seco. A taxa de geração de material seco foi determinada pela razão entre a diferença entre a massa de material

desprendido pelo raspador e a massa de solvente residual e o tempo de operação em cada uma das condições.

4.3.4. Determinação do teor de solvente residual

O teor de solvente residual nas amostras sólidas resultantes da secagem foi determinado por gravimetria, sendo os materiais sólidos submetidos à secagem em estufa de convecção forçada à temperatura de 130 °C por pelo menos 6 horas (a estabilização da massa de sólido seco ocorreu em no máximo 4 horas em amostras analisadas a cada 30 minutos). As amostras acondicionadas em placas de Petri tinham entre 0,40 g e 2,20g antes da secagem em estufa.

Mesmo sendo secas a altas temperaturas, as amostras ainda apresentam um pequeno teor de solvente residual (NOGUCHI et al., 2011). Para avaliação do teor residual citado por Noguchichi et al. (2011) foi desenvolvida uma metodologia com base em uma massa de EPS conhecida: foi preparada uma solução com massa total de EPS conhecida (aproximadamente 1 g), de concentração 0,5g_{PS}/g_{terpeno}, que foi distribuída em 3 placas de Petri. As placas e o béquer utilizado na preparação da amostra foram levados à estufa de convecção forçada à 130°C por 10 horas, e tiveram suas massas medidas em balança analítica (marca Marte, modelo AY220). Foi calculada a diferença entre a massa recuperada após a estufa com a massa total de PS da amostra, e determinado o teor de solvente retido no poliestireno.

4.4. VISCOSIDADE

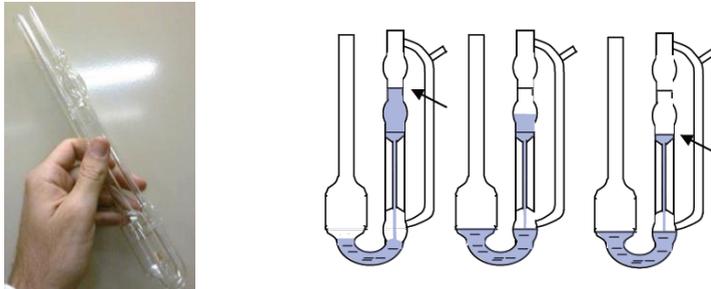
4.4.1. Procedimento experimental

4.4.1.1. Determinação da viscosidade de soluções diluídas

As viscosidades das soluções diluídas (abaixo de 5% em massa) foram medidas em um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde, também chamado de viscosímetro de nível suspenso ou nível suspenso. O líquido extraído inicialmente no bulbo superior não está conectado ao reservatório enquanto flui pelo capilar, pois o capilar é suspenso acima do reservatório. Esta característica, somada ao tubo de equalização de pressão, assegura que a diferença da pressão entre a parte

superior do bulbo e a parte inferior do capilar seja a pressão hidrostática, isto é, devido a própria massa do líquido. A imagem do equipamento utilizado e o diagrama esquemático da medição do tempo de queda no viscosímetro de Ubbelohde podem ser vistos na Figura 20.

Figura 20: Viscosímetro de Ubbelohde



Fonte: PILLING, 2012.

A amostra de aproximadamente 20 mL teve a temperatura estabilizada por um banho termostático em 25 ± 1 °C. Para cada amostra foi calculada a média de três medidas de tempo de queda entre os pontos assinalados no viscosímetro de Ubbelohde (Figura 20).

Inicialmente foi determinada pela equação (12) a constante k do viscosímetro utilizado, resultado da relação linear entre a viscosidade cinemática (ν) (equação (2)) e o tempo de queda (t). A constante k foi calculada utilizando-se água destilada a 25 °C, que apresenta na literatura valores de viscosidade absoluta de 0,894 cP e massa específica de $997,05 \text{ kg/m}^3$.

$$\eta = k \cdot \rho \cdot t \quad (12)$$

Os solventes puros tiveram os tempos de queda cronometrados, e obteve-se a viscosidade absoluta pela equação (12).

Para as soluções poliméricas diluídas os tempos de queda foram cronometrados e a viscosidade relativa calculada pela razão entre o tempo de queda da solução e o tempo de queda do solvente puro, equação (13). A equação (13) pode ser reduzida a equação (14), pois a massa específica da solução é aproximadamente igual a massa específica do solvente para soluções diluídas.

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta_{\text{solução}}}{\eta_{\text{solvente}}} = \frac{\rho_{\text{solução}} \cdot t_{\text{solução}}}{\rho_{\text{solvente}} \cdot t_{\text{solvente}}} \quad (13)$$

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{t_{\text{solução}}}{t_{\text{solvente}}} \quad (14)$$

A partir dos tempos de queda também foi calculada a viscosidade específica (η_{sp}).

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{(t - t_{\text{solvente}})}{t_{\text{solvente}}} \quad (15)$$

Utilizando-se o ajuste linear dos dados experimentais da viscosidade específica em função da concentração pode ser encontrada a viscosidade intrínseca $[\eta]$ (equação 4), pela extrapolação da reta à concentração tendendo a zero, ou pelo coeficiente linear.

Foram realizados três ensaios, sendo um com a mesma amostra de EPS (massa específica aparente de 19,0 kg/m³) dissolvido em *p*-cimeno e limoneno (*d*-limoneno (1)), e outro com outra amostra de EPS (massa específica aparente de 12,5 kg/m³) solubilizado em limoneno (*d*-limoneno (2)).

4.4.1.2. Determinação da viscosidade aparente

Os ensaios viscosimétricos para soluções mais concentradas foram realizados utilizando um viscosímetro de Krebs digital (Marca Sheen, Modelo 480). Este tipo de viscosímetro rotacional faz a medição tanto para fluidos newtonianos quanto para fluidos não-newtonianos. Para isto, o equipamento mantém uma velocidade de rotação constante, e o torque induzido é proporcional à viscosidade. A viscosidade de materiais não-newtonianos depende da velocidade de rotação, mas o viscosímetro de Krebs, na rotação constante de 200 rpm, calcula um valor consistente de viscosidade aparente para soluções de médias concentrações. As medições de viscosidade com resolução de ± 10 cP são para amostras de até 5.000 cP.

Nas medições foram utilizados béqueres de 600 mL preenchidos até aproximadamente 425 mL (conforme marcação de nível

do equipamento). As amostras foram mantidas em banho térmico à temperatura de medição até a estabilização da temperatura do banho com a temperatura do centro da solução, medida com o auxílio de um termômetro espeto digital ($\pm 0,1$ °C). As amostras foram vedadas para evitar a evaporação do solvente. No momento da medição as amostras foram retiradas do banho e levadas ao viscosímetro, não perfazendo mais de um minuto entre a retirada do banho e a medição (não foi observada variação maior que 0,4 °C na temperatura em amostras monitoradas por este período).

4.4.1.3. Variação da viscosidade com a temperatura

A equação (16) apresenta o logaritmo natural da viscosidade absoluta como função do inverso da temperatura, para uma temperatura e viscosidade de referência fixada. A equação pode ser rearranjada algebricamente para obter a equação de uma reta, apresentada na equação (17).

$$\ln(\eta) = \left[\frac{E_a}{R} \right] \cdot \frac{1}{T} + \left[\ln(\eta_r) - \left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_r} \right) \right] \quad (16)$$

$$y = A \cdot x + B$$

$$\begin{aligned} y = \ln(\eta) \\ x = \frac{1}{T} \end{aligned} \quad A = \left[\frac{E_a}{R} \right] \quad B = \left[\ln(\eta_r) - \left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_r} \right) \right] \quad (17)$$

Foram traçadas as curvas do logaritmo natural da viscosidade ($\ln(\eta)$) em função do inverso da temperatura ($1/T$) (em Kelvin) para as amostras analisadas a diferentes temperaturas. Com o coeficiente angular médio (\bar{A}) do ajuste linear e a constante universal dos gases (R), obtém-se a energia de ativação média (\bar{E}_a). A energia de ativação da dissolução entre o terpeno utilizado e o poliestireno pode então ser estimada, conforme apresentado nas equações (18), (19) e (20).

$$\eta = \eta_r \cdot e^{\left[\bar{A} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \right]} \quad (18)$$

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{E_a}{R} \right)_i}{n} \quad (19)$$

$$\bar{E}_a = \bar{A} \cdot R \quad (20)$$

4.4.1.4. Comparativo com os dados da literatura

Hattori et al (2010) mediu a viscosidade de soluções dissolvidas em terpenos com 5% em massa de PS a 40 °C, conforme apresentado na Tabela 13. Neste trabalho, a concentração de 5% em massa de PS foi medida a 25 °C. Para a comparação entre os resultados, este foi obtido a 25 °C e extrapolado para 40 °C pela energia de ativação estimada pela equação (18).

4.4.2. Determinação da solubilidade

A dissolução de EPS nos terpenos foi avaliada em erlenmeyers com 10 mL de solvente, tampados e lacrados para evitar a evaporação do solvente. Foram adicionadas amostras de diferentes massas, medidas em balança analítica (marca Marte, modelo AY220). Houve um auxílio manual para submergir as amostras na solução, que foi mantida em um erlenmeyer a 20°C até a estabilização da dissolução (obtenção de uma solução visualmente homogênea).

4.4.3. Determinação da variação no volume da solução

A variação no volume da dissolução de espumas semi-rígidas de PS foi avaliada a 20 °C em proveta de 25 mL. Amostras de aproximadamente 1 g, medidas em balança semi-analítica (marca Gehaka, modelo BG200), foram dissolvidas em 10 mL de terpeno. As provetas foram vedadas e o volume da solução foi medido após a estabilização da dissolução e o desaparecimento de todas as bolhas da superfície da solução.

4.4.4. Influência da pressão na temperatura de transição de fase

A influência da variação da pressão na temperatura de transição de fase de uma substância pura pode ser medida pela equação de Antoine e pela lei de Raoult, mostradas respectivamente nas equações (21) e (22). A equação de Antoine relaciona a temperatura com a

pressão de saturação de uma substância pura, e a lei de Raoult afirma que a pressão parcial de cada componente em uma solução ideal é dependente da pressão de saturação das substâncias puras e da fração molar dos mesmos componentes. Neste trabalho a lei de Raoult foi simplificada, conforme mostrado na equação (23), pois o poliestireno, pelo fato de não ser volátil na faixa de temperatura utilizada, não apresenta contribuição na pressão de saturação da solução. A Tabela 10, mostrada no item 3.3.2.1, apresenta dados da equação de Antoine para o *d*-limoneno publicados por Rong et al. (2006), para temperaturas de 320 K a 450 K.

$$\log(P^{sat}) = A - \frac{B}{C + T} \quad (21)$$

$$P = \sum_i^n \frac{P_i^{sat}}{x_i} \quad (22)$$

$$x_i \cdot P = P_i^{sat} \quad (23)$$

4.5. AVALIAÇÃO ENERGÉTICA

Com os dados de potência na planilha de relatórios da secagem (Figura 21), que contem dados sobre a hora, temperatura do óleo, potência enviada a resistência elétrica e torque do motor que gira o tambor, foi estimada a potência média necessária para o aquecimento e para a manutenção a uma determinada temperatura, calculados em períodos iguais ou maiores a 15 minutos.

Para o cálculo da eficiência energética e do custo total, a contribuição do tempo de aquecimento (cerca de 20 minutos) foi estimada para um período de operação de 380 minutos, ou seja, a contribuição do aquecimento sobre o custo total será de 5%, sendo os outros 95% o custo para cada temperatura de operação.

Figura 21: Relatório do ensaio 3 gerado em planilha do MS Excel

SECADOR DR - www.motopia.com.br - V 3.1 UFSC - Relatório de Temperaturas e Torque - SECADOR DR			
Hora	Temp Resistencia	Potência Enviada	Torque Motor
10:46:40 hs	94,2°C	1906 W	46%
10:47:06 hs	94,2°C	1906 W	40%
10:47:30 hs	95,6°C	0 W	52%
10:47:56 hs	96,6°C	0 W	46%
10:48:20 hs	95,6°C	0 W	46%
10:48:46 hs	94,2°C	1906 W	46%
10:49:10 hs	94,7°C	1906 W	46%
10:49:36 hs	96,1°C	0 W	40%
10:50:00 hs	96,6°C	0 W	46%
10:50:26 hs	95,6°C	0 W	46%
10:50:50 hs	94,7°C	3000 W	52%
10:51:16 hs	94,7°C	3000 W	52%
10:51:40 hs	96,1°C	2003 W	57%
10:52:06 hs	98,6°C	2003 W	52%

4.6. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

4.6.1. Redução no volume transportado

Um veículo de transporte tipo “caminhão baú” tem um volume útil de cerca de 20 m³, e transporta no máximo em torno de 300 kg de EPS (densidade estimada de 15 kg/m³) por trecho. Para o transporte desta mesma quantidade de EPS, porém com o PS sendo transportado dissolvido em terpeno, o volume do PS é reduzido para cerca de 0,3 m³, e, somado ao volume do solvente, equivale a um volume de cerca de 0,9 m³ (concentração de 35% em massa), cerca de 5% do volume transportado pelo método tradicional. Supondo um *head space* de três vezes o volume total da solução (para a dissolução dos materiais de baixa densidade, que flutuam sobre a solução), resulta em um volume final de 2,7 m³ para o transporte dos 300 kg de EPS, uma redução de 87% no volume transportado em relação ao método tradicional, possibilitando a utilização de um veículo de menor porte ou o transporte de maior quantidade de material no mesmo veículo.

Para o cálculo do custo do transporte, foram considerados os seguintes dados: custo médio por quilometro transportado de R\$ 0,70; trajeto de 110 quilômetros para a coleta do material; transporte de 4000 quilogramas de solução com concentração de PS de 35% em massa por trajeto. O custo médio por quilograma de EPS solubilizado transportado foi, portanto, de R\$ 0,055.

4.6.2. Custos envolvidos na reciclagem por dissolução

A Tabela 15 apresenta os custos de insumos do processamento. A solução de terpenos de laranja contém ao menos 90% de *d*-limoneno. O custo do kWh considerado foi fornecido pela CPFL (2012), de R\$ 0,178/kWh para consumo industrial fora do período de pico. No período de pico o valor pode chegar a R\$ 0,289/kWh.

Tabela 15: Valores utilizados para a avaliação econômica

Item	Valor
Terpenos de laranja	R\$ 10,00 / kg
Energia elétrica	R\$ 0,178 / kWh
Custo médio de matéria-prima	R\$ 0,30 / kg
Custo médio de transporte	R\$ 0,055 / kg
Preço médio de venda	R\$ 3,00 / kg

4.6.3. Análise de viabilidade econômica

A análise da viabilidade econômica foi realizada por estimativa do tempo de retorno do investimento, e neste trabalho foi considerado unidade industrial com capacidade para processar entre 500 e 1.200 kg/dia (para a análise de viabilidade foi considerada uma produção diária de uma tonelada de material reciclado).

A seguir são apresentados conceitos importantes para a análise de viabilidade.

Os custos fixos são aqueles incorridos no processo de produção e indispensáveis ao funcionamento da empresa, não apresentando variação em relação ao volume produzido. Os custos variáveis são os gastos que oscilam de valor numa relação direta com o volume de produção. Certos custos podem ser classificados como custos semivariáveis ou semifixos, por possuírem, ao mesmo tempo, características de ambos.

A margem de contribuição é a diferença entre a receita total e os custos variáveis, e evidencia quanto cada produto contribui para a formação do lucro operacional, podendo ser calculada por produto ou para um período (normalmente mensal). No ponto de equilíbrio (*break even point*, em inglês) o resultado operacional é nulo, ou seja, representa

o valor em vendas (ou em unidades vendidas) que permite a cobertura dos custos fixos e variáveis. Neste ponto, os gastos são iguais à receita, ou seja, não se observa lucro nem prejuízo.

A demonstração do resultado do exercício (DRE) é um demonstrativo contábil que tem por objetivo evidenciar a formação do resultado líquido em um exercício, por meio do confronto das receitas, custos e despesas.

Os investimentos necessários a operacionalização da reciclagem por dissolução em terpenos foram estimados com base em dados fornecidos por fornecedores de equipamentos e insumos químicos dos estados de Santa Catarina e São Paulo, que foram consultados durante o primeiro semestre de 2012.

O prazo de retorno do investimento foi calculado pelo *payback* simples, que mede o tempo de retorno do investimento, ou seja, o tempo em que o lucro acumulado se iguala ao valor do investimento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

5.1.1. Viscosidade das soluções diluídas

Com os tempos de queda no viscosímetro de Ubbelohde foi calculada para cada concentração a viscosidade relativa, a viscosidade específica, a viscosidade absoluta e a viscosidade reduzida, equações (12) a (15), item 4.4.1.1. Na Figura 22 é apresentado o gráfico de viscosidade absoluta das soluções diluídas avaliadas, e na

Figura 23 o gráfico da viscosidade reduzida.

Do gráfico de viscosidade reduzida pode-se obter a viscosidade intrínseca (equação 4) da amostra pela extrapolação da reta (ajuste linear) até o valor de concentração tendendo a zero. O valor também pode ser obtido do ajuste linear, sendo igual ao coeficiente linear da reta. O gráfico de viscosidade reduzida também é necessário para o cálculo da constante de Huggins, que relaciona o coeficiente angular com o coeficiente linear da reta obtida pelo ajuste linear.

Figura 22: Gráfico de viscosidade absoluta das soluções diluídas.

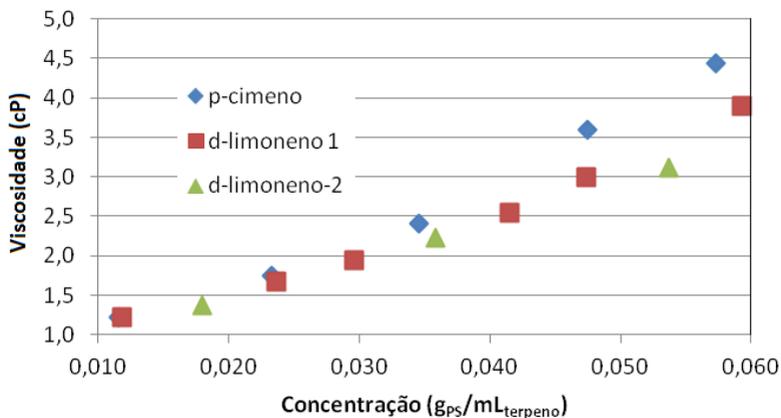
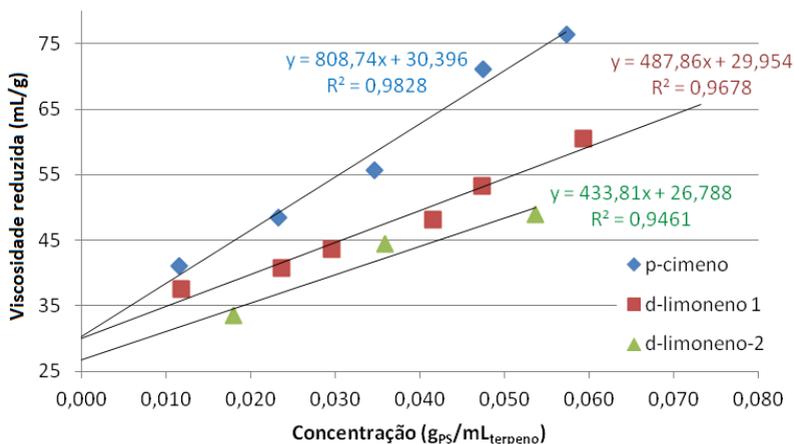


Figura 23: Gráfico de viscosidade reduzida das soluções diluídas.



Na Tabela 16 são apresentados os valores obtidos de viscosidade intrínseca e constante de Huggins para as três amostras analisadas.

Tabela 16: Resultados de viscosidade intrínseca e constante de Huggins

Amostra	$[\eta]$ (mL/g)	k_H
p-cimeno	30,4	0,88
d-limoneno (1)	30,0	0,54
d-limoneno (2)	26,8	0,60

A viscosidade intrínseca variou muito mais pelo tipo de EPS do que pelo solvente utilizado. Tal explicação decorre da equação (3), que a viscosidade intrínseca é diretamente relacionada ao tamanho da cadeia polimérica. Quando comparados os ensaios com a mesma amostra (*p*-cimeno e *d*-limoneno (1)), os valores obtidos foram muito próximos.

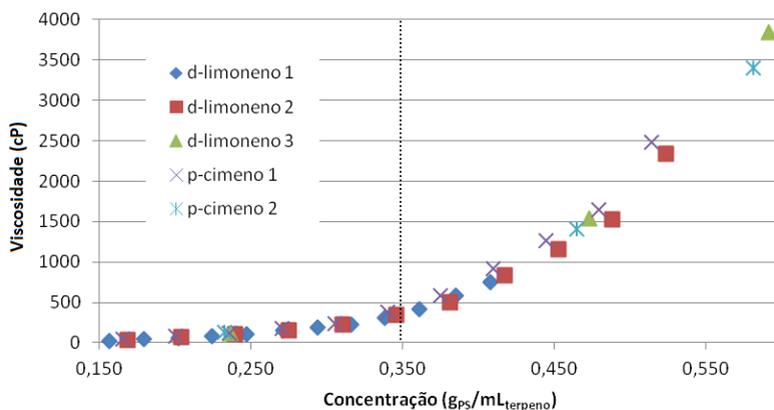
Já a constante de Huggins apresentou uma contribuição muito mais significativa do tipo de terpeno utilizado do que do material analisado. O valor médio encontrado para o *d*-limoneno, de $0,57 \pm 0,04$ é significativamente menor que o valor encontrado para o *p*-cimeno, de

0,88, evidenciando a diferença entre os constantes para cada um dos solventes. Quanto menor a constante de Huggins, melhor é considerada a interação entre os solventes (o polímero se apresenta mais solvatado).

5.1.2. Viscosidade aparente das soluções

Na Figura 24 são apresentadas as medidas de viscosidade aparente das soluções de maior concentração (de 0,17 a 0,60 g_{PS}/mL), medidas pelo viscosímetro de Krebs. Com os dados de viscosidade aparente foi calculada a viscosidade reduzida (ou número de viscosidade) das amostras, Figura 25.

Figura 24: Gráfico de viscosidade aparente das soluções poliméricas.



O gráfico da viscosidade reduzida sugere que há dois períodos de linearidade diferentes. Pode se estimar o valor da concentração pela extrapolação das retas obtidas por ajuste linear de cada período, conforme explicado por Fried (1998) na Figura 11 (página 56). A Figura 26 apresenta a viscosidade reduzida para amostras abaixo de 0,35 g_{PS}/mL_{terpeno}, que confirma ser um período de relativa linearidade para cada amostra, e a Figura 27 apresenta a viscosidade reduzida para amostras acima desta concentração, demonstrando também um comportamento linear.

Figura 25: Gráfico de viscosidade reduzida

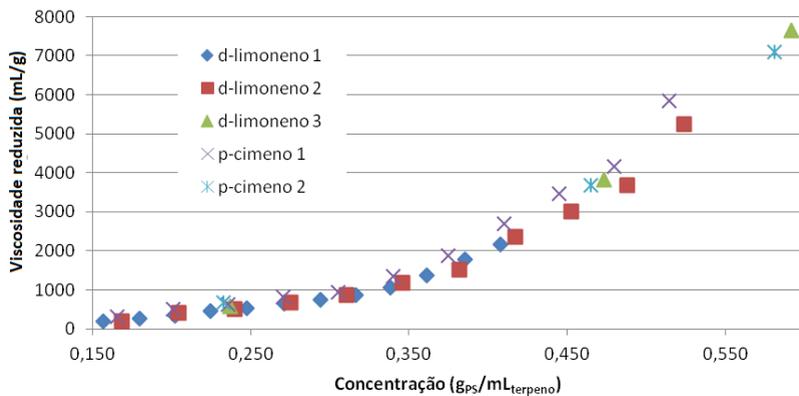


Figura 26: Viscosidade reduzida para o primeiro período de linearidade

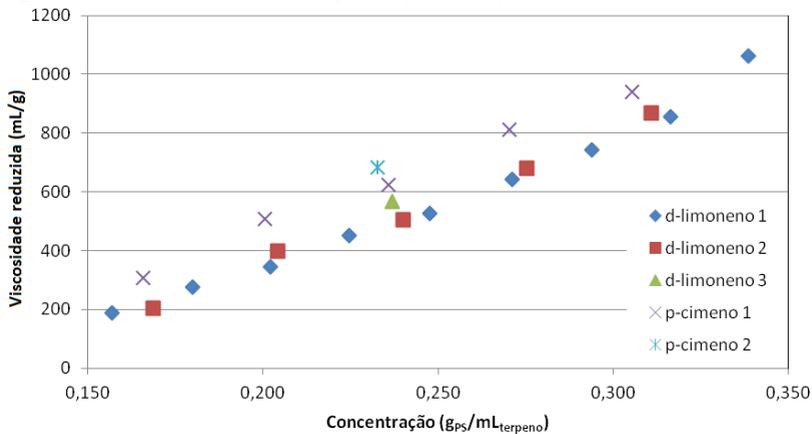
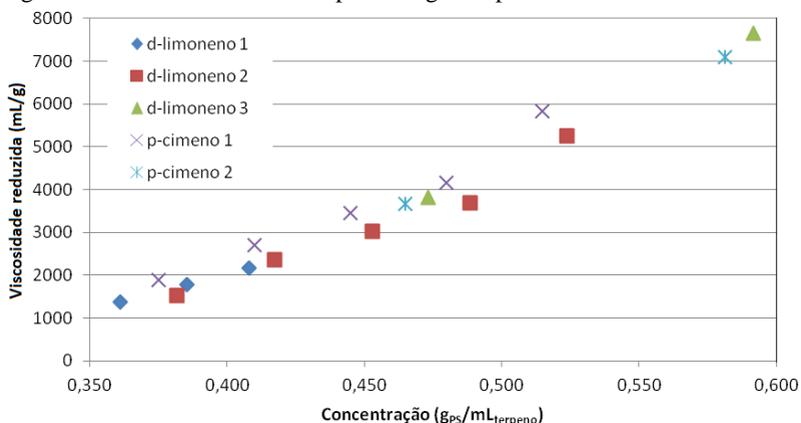


Figura 27: Viscosidade reduzida para o segundo período de linearidade



Na Figura 28 são apresentadas as retas obtidas por ajuste linear para os dois períodos identificados, para a amostra *d*-limoneno (2). No mesmo gráfico foi adicionada a viscosidade reduzida da solução de limoneno muito diluída. A interceptação entre as retas foi identificada como c^{**} , de valor igual a $0,15 \text{ g}_{\text{PS}}/\text{mL}_{\text{terpeno}}$, e c^* , equivalente a concentração de $0,37 \text{ g}_{\text{PS}}/\text{mL}_{\text{terpeno}}$. O mesmo procedimento foi adotado para as demais amostras (com mínimo de 3 pontos em cada período), e o resultado é apresentado na Tabela 17. Foi encontrada diferença no comportamento dos solventes na concentração c^{**} , entre as regiões muito diluída e diluída (devido a diferença na constante de Huggins), porém nas médias concentrações (c^*) não foi verificada diferença entre os terpenos utilizados.

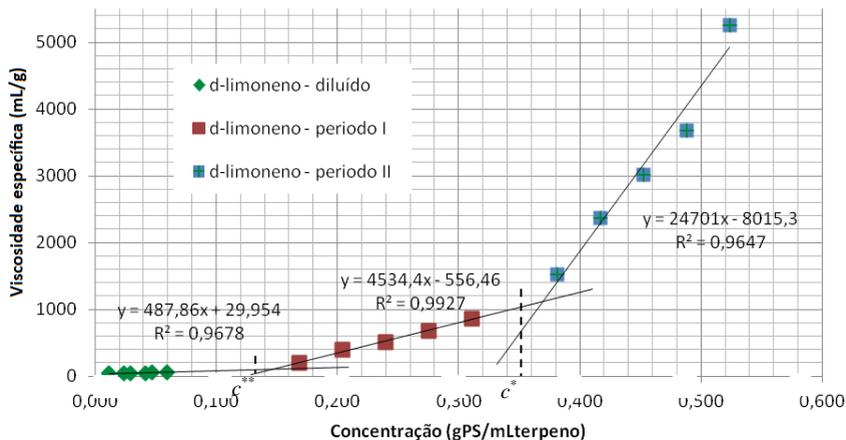
Figura 28: Períodos de viscosidade específica para o *d*-limoneno (2)

Tabela 17: Resultados de concentração crítica

Amostra	c^{**} (g/mL)	c^* (g/mL)
<i>d</i> -limoneno (1)	0,15	0,34
<i>d</i>-limoneno (2)	0,15	0,37
<i>p</i> -cimeno (1)	0,12	0,35

5.1.3. Variação da viscosidade com a temperatura

Na Figura 29 são mostrados os resultados obtidos para amostras a diferentes concentrações, e a Figura 30 apresenta os resultados obtidos pela linearização da equação (11) (equação 17).

Figura 29: Gráfico da variação da viscosidade com a temperatura

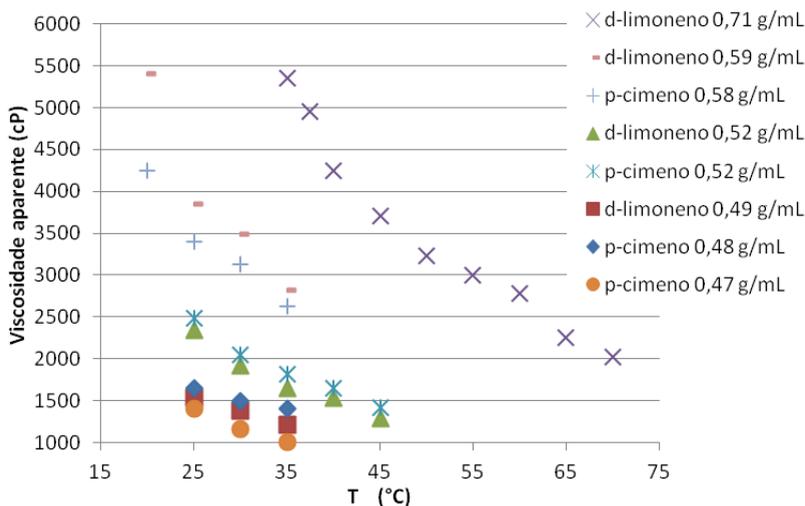
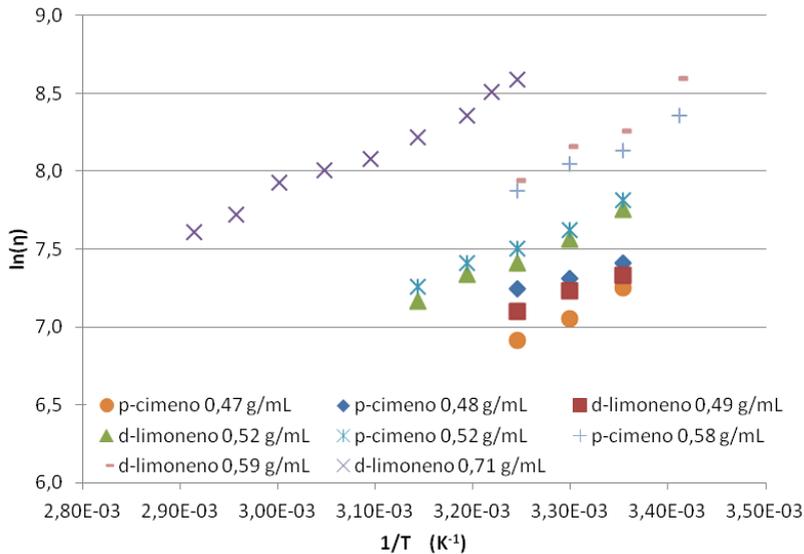
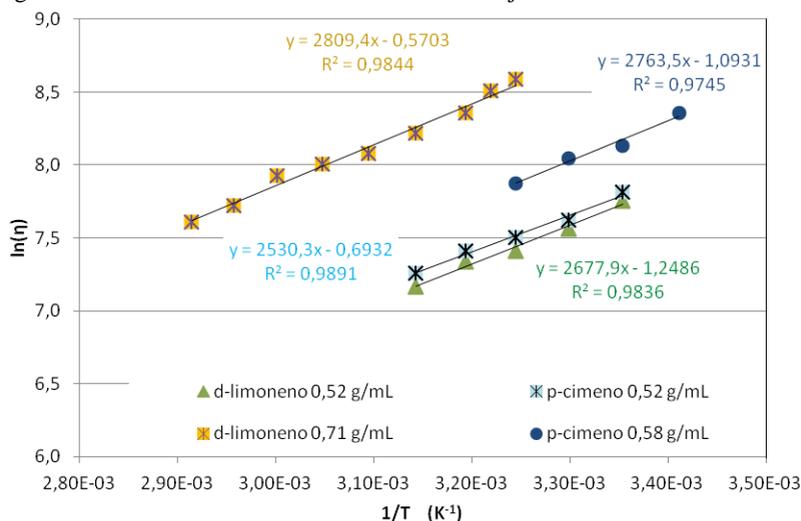


Figura 30: Gráfico obtido pela linearização



Como se pode observar na Figura 31, há uma relação linear no gráfico linearizado, para todas as amostras avaliadas.

Figura 31: Gráfico linearizado com os valores do ajuste linear



Com os coeficientes do ajuste linear é possível estimar para cada concentração a viscosidade aparente em diferentes temperaturas. A equação (24), obtida a partir da equação (11), apresenta a relação obtida da equação (16), onde A é o coeficiente angular e B é o coeficiente linear da equação da reta.

$$\eta = \eta_r \cdot e^{\left[\bar{A} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \right]} \quad (24)$$

A partir dos coeficientes do ajuste linear, é obtido um valor médio (\bar{A}) para o *d*-limoneno, um para o *p*-cimeno e um considerando o valor de ambos solventes. O valor da energia de ativação da dissolução é estimado pela equação (24) e seus valores são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Resultados de energia de ativação da dissolução de PS

	E_a (kJ/mol)	Desvio-padrão
<i>d</i> -Limoneno	22,19	1,02
<i>p</i> -Cimeno	22,61	1,64
Ambos solventes	22,40	0,50

O resultado não apresentou diferença entre os solventes, pois os resultados obtidos encontram-se muito próximos quando comparados ao desvio-padrão observado. O melhor resultado foi obtido pela média de todos os pontos considerados (independente do solvente). A análise do gráfico da Figura 31 confirma, pela inclinação das retas dos ajustes lineares, a semelhança entre o comportamento dos terpenos com a variação de temperatura. O resultado da energia de ativação de dissolução encontrado foi, portanto, de $22,4 \pm 0,5$ kJ/mol para ambos os solventes utilizados.

Na literatura Hattori et al. (2008) encontrou o valor de energia de ativação de 20,7 kJ/mol para o *d*-limoneno, e valores próximos a este para outros monoterpênicos.

5.1.4. Comparativo com dados da literatura

A Tabela 19 mostra os resultados deste trabalho, de viscosidade a 25 °C e a 40 °C (a 40 °C estimada pela energia de ativação, calculada no item anterior), comparados a dados publicados na literatura a 40 °C, na mesma concentração de PS dissolvido (5% em massa).

Tabela 19: Comparativo entre valores encontrados e dados da literatura.

	Viscosidade (cP)		
	25 °C	40 °C (estimado)	40 °C (literatura)*
<i>d</i> -limoneno	3,9	2,5	2,5
<i>p</i> -cimeno	4,4	2,9	2,3

Fonte: *Hattori et al. (2010).

O valor encontrado neste trabalho para a viscosidade do *d*-limoneno (2,5 cP a 40°C e concentração de 5% em massa) foi o mesmo valor citado por Hattori et al. (2010), para amostras nas mesmas condições. O valor encontrado para o *p*-cimeno foi divergente, pois neste trabalho a viscosidade absoluta calculada para este solvente foi superior à encontrada para o *d*-limoneno, a 25 °C e Hattori et al. (2010) apresenta valores inferiores para o *p*-cimeno quando comparados ao *d*-limoneno.

5.2. SOLUBILIDADE

A Tabela 20 apresenta valores da literatura de solubilidade a diferentes temperaturas para o *d*-limoneno e o *p*-cimeno. Fica evidente a grande discrepância entre os valores apresentados, o que leva à conclusão que há diferenças entre a metodologia de cada autor para avaliação da solubilidade.

Tabela 20: Comparação entre os dados de solubilidade citados na literatura

	25 °C *	50 °C *	50 °C **	50 °C ***
<i>d</i> -limoneno (g/100g _{sol})	30,9	77,3	181,7- 191,1	126,7
<i>d</i> -limoneno (g/mL)	0,26	0,65	1,53 – 1,61	1,07
<i>p</i> -cimeno (g/100g _{sol})	36,0	79,1	212,0	-
<i>p</i> -cimeno (g/mL)	0,31	0,68	1,82	-

Fontes: * GARCIA et al., 2009a.

** HATTORI et al., 2010.

*** HATTORI et al., 2008.

A melhor explicação para a diferença nos valores apresentados consiste no fato de Garcia et al. (2009a), na medição da solubilidade, não ter auxiliado as amostras a submergirem no solvente, enquanto outros estudos possivelmente aplicaram algum tipo de força para auxiliar a amostra a superar o considerável empuxo causado pela baixa densidade da espuma semi-rígida.

Nos ensaios realizados neste trabalho houve um auxílio manual para auxiliar a amostra a submergir no solvente, pois as espumas semi-rígidas flutuam com grande facilidade. Observou-se que a manutenção da amostra imersa no solvente aumenta expressivamente a velocidade de dissolução, e possivelmente, como sugere a diferença nos valores de solubilidade apresentados, a solubilidade final, mesmo após longos períodos de estabilização.

O ensaio para determinação da solubilidade a 25 °C para o EPS foi avaliado em concentrações de até 0,7 g_{PS}/g_{terpeno}. Para amostras nesta concentração a solução se encontra extremamente viscosa e apresenta sérias dificuldades para solubilizar mais poliestireno, pois a velocidade de dissolução é extremamente lenta e as espumas semi-rígidas só são

solubilizadas se submersas no solvente. Este valor de $0,7 \text{ g}_{\text{PS}}/\text{g}_{\text{terpeno}}$ (41,2% em massa) foi considerado neste trabalho como a concentração máxima de interesse no processo de reciclagem por dissolução, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.3. VOLUME DO PS DISSOLVIDO

Na Tabela 21 são apresentados os valores encontrados de densidade encontrados para o EPS dissolvido em *d*-limoneno. O valor médio encontrado para o PS dissolvido foi de $1,06 \pm 0,02 \text{ g/mL}$, que está na faixa do valor apresentado na Tabela 6 como densidade do poliestireno ($1,040 \text{ g/mL}$ a $1,065 \text{ g/mL}$).

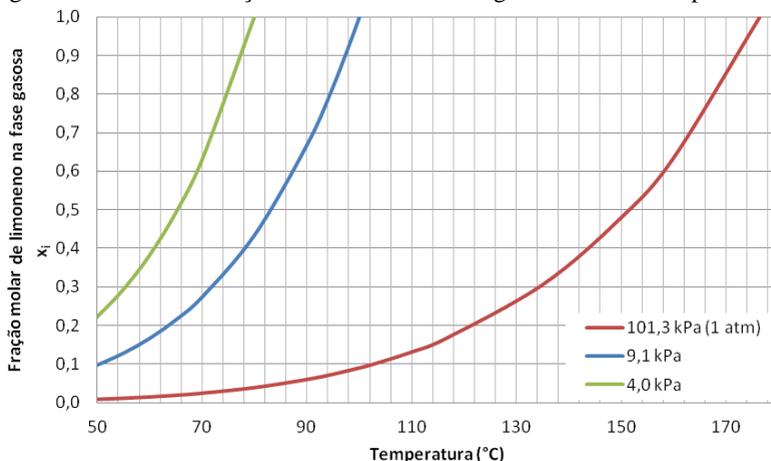
Tabela 21: Resultado da avaliação do volume do PS dissolvido em limoneno

Amostra	Massa (g)	Volume (mL)	Densidade (g/mL)
EPS – Ensaio 1	0,521	0,5	1,04
EPS – Ensaio 2	1,080	1,0	1,08
EPS - Média			1,06

5.4. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NA EVAPORAÇÃO

Pela equação de Antoine, equação (21), e pela lei de Raoult, equação (22), foi construído o gráfico da fração molar de limoneno na fase gasosa em função da temperatura, para três diferentes pressões, apresentado na Figura 32. O gráfico e as equações possibilitam estimar a temperatura de ebulição do *d*-limoneno a pressões mais baixas, prevendo o comportamento em um secador de tambor a vácuo. Para as curvas traçadas, à $4,0 \text{ kPa}$ e $9,1 \text{ kPa}$ de pressão, os valores de temperatura de transição de fases estimados foram de 80°C e 100°C , respectivamente. À pressão atmosférica ($101,3 \text{ kPa}$) a temperatura de ebulição do *d*-limoneno é de $176 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 32: Gráfico da fração de limoneno na fase gasosa a diferentes pressões



5.5. SECAGEM

5.5.1. Teor de solvente residual

5.5.1.1. Determinação residual do método

A Tabela 22 apresenta os resultados obtidos para amostras de EPS ($1,007 \pm 0,003$ g) dissolvidas em *p*-cimeno e *d*-limoneno.

Tabela 22: Resultado da determinação de residual do método

Amostra	Concentração (g/mL)	Massa PS inicial (g)	Massa após estufa (g)	Teor residual (%)
<i>p</i> -cimeno	0,58	1,009	1,0176	0,85%
<i>d</i> -limoneno	0,59	1,0041	1,0151	1,10%

O teor residual médio nas amostras secas em estufa a 130 °C foi de $0,97 \pm 0,17\%$ (em massa). O valor será acrescido nas demais determinações de teor de solvente residual.

5.5.1.2. Teor de solvente residual das amostras

Pelas pesagens antes e após a estufa de convecção forçada a 130°C, foram obtidos os valores de teor de solvente residual (%) em

massa), apresentados na Tabela 23 (os valores estão adicionados do 1% calculado como residual para este método).

5.5.2. Taxa de geração de material

A taxa de geração do material desprendido pelo secador de tambor foi calculada pela massa gerada em um determinado intervalo de tempo. Pela subtração da quantidade de terpeno presente em cada amostra, a taxa de geração de material desprendido foi convertida em taxa de geração de material seco. Na Tabela 23 são apresentados os valores calculados para cada condição de operação.

Tabela 23: Resultados de umidade e taxa de geração de material

N	T (°C)	R (rpm)	C (g/mL)	Terpeno	Taxa desprendido (g/min)	Teor solvente (%)	Taxa seco (g/min)
1	90	0,47	0,59	<i>d</i> -L	2,42	16,2%	2,03
1	90	0,47	0,59	<i>d</i> -L	3,01	15,2%	2,56
1	100	0,47	0,59	<i>d</i> -L	2,59	10,1%	2,33
1	100	0,57	0,59	<i>d</i> -L	3,23	14,5%	2,76
2	95	0,47	0,71	<i>d</i> -L	3,27	16,3%	2,74
2	95	0,57	0,71	<i>d</i> -L	4,11	15,8%	3,46
2	103	0,47	0,71	<i>d</i> -L	3,22	16,6%	2,68
2	103	0,57	0,71	<i>d</i> -L	4,05	14,7%	3,45
2	110	0,47	0,71	<i>d</i> -L	3,00	11,6%	2,65
2	110	0,57	0,71	<i>d</i> -L	3,79	11,9%	3,34
2	116	0,47	0,71	<i>d</i> -L	2,97	12,9%	2,59
2	116	0,57	0,71	<i>d</i> -L	3,79	12,6%	3,31
3	95	0,47	0,58	<i>p</i> -C	2,36	10,3%	2,12
3	95	0,57	0,58	<i>p</i> -C	3,33	15,1%	2,83
3	103	0,47	0,58	<i>p</i> -C	2,61	8,4%	2,39
3	103	0,57	0,58	<i>p</i> -C	3,28	12,3%	2,87
3	110	0,47	0,58	<i>p</i> -C	2,70	8,6%	2,46
3	110	0,57	0,58	<i>p</i> -C	3,37	10,0%	3,04
3	103	0,47	0,59	<i>d</i> -L	2,65	7,3%	2,45
3	103	0,57	0,59	<i>d</i> -L	3,25	10,3%	2,91
3	110	0,47	0,59	<i>d</i> -L	2,63	7,8%	2,42
3	110	0,57	0,59	<i>d</i> -L	3,24	9,5%	2,93

5.5.3. Avaliação energética

Na Tabela 24 são mostradas a temperatura de operação (mantida constante) e a potência média enviada à resistência elétrica (óleo de aquecimento do secador). O valor não inclui o acionamento de outros motores elétricos (que consomem cerca de 0,5 kWh).

Tabela 24: Resultado de potência média enviada ao sistema de aquecimento

Temperatura	Potência média (W)
90°C	660
95°C	725
100°C	795
103°C	905
110°C	1030
116°C	1165

Para a etapa de aquecimento do equipamento, foi considerado um consumo médio de 2,6 kW por aproximadamente 18 minutos, conforme mostra a Tabela 25.

Tabela 25: Potência média enviada durante a fase de aquecimento do secador.

Potência média (W)	Tempo de aquecimento (min)	Consumo (kWh)
2.595 ± 140	18 ± 1	0,78 ± 0,06

Para efeitos de comparação, foi estabelecida uma relação entre o consumo de energia elétrica (em megajoule) e a massa de material gerada com esta quantidade de energia, de unidade MJ/kg de material seco (inclusive o consumo dos demais sistemas de acionamento do equipamento). A Tabela 26 apresenta os resultados obtidos, e o menor valor encontrado, 12,4 MJ/kg de material seco, foi para a temperatura de 95 °C, velocidade de rotação de 0,57 rpm e concentração da solução polimérica inicial de 0,71 g/mL (o menor valor de temperatura de operação e os maiores valores de rotação e concentração utilizados nos ensaios, respectivamente).

Tabela 26: Resultados da análise energética

Temp. (°C)	Rotação (rpm)	C _i (g/mL)	Eficiência energética (MJ/kg)
95	0,47	0,592	19,8
95	0,57	0,592	16,3
95	0,47	0,710	15,7
95	0,57	0,710	12,4
95	0,47	0,581	20,3
95	0,57	0,581	15,2
103	0,47	0,592	21,9
103	0,57	0,592	18,4
103	0,47	0,710	20,0
103	0,57	0,710	15,5
103	0,47	0,581	22,7
103	0,57	0,581	18,7
110	0,47	0,592	25,2
110	0,57	0,592	20,8
110	0,47	0,710	23,0
110	0,57	0,710	18,3
110	0,47	0,581	24,8
110	0,57	0,581	20,1
116	0,47	0,710	26,7
116	0,57	0,710	20,9

5.5.4. Custo das amostras obtidas

Na Tabela 27 são apresentados os resultados do custo de produção das amostras obtidas neste trabalho. Com a inclusão dos impostos e do custo do transporte, são calculados o custo total e a margem de contribuição para cada uma das amostras.

Tabela 27: Custo das amostras obtidas

			Situação I			Situação II		
T (°C)	R (rpm)	C (g/mL)	Custo Op.* (R\$/kg)	Custo total (R\$/kg)	MC** (%)	Custo Op.* (R\$/kg)	Custo total (R\$/kg)	MC** (%)
95	0,47	0,592	3,33	3,51	-17,0%	2,00	2,17	27,6%
95	0,57	0,592	3,34	3,51	-17,0%	1,71	1,88	37,3%
95	0,47	0,710	3,42	3,59	-19,7%	1,66	1,83	38,9%
95	0,57	0,710	3,07	3,24	-8,1%	1,39	1,56	48,0%
103	0,47	0,592	2,66	2,83	5,7%	2,02	2,20	26,8%
103	0,57	0,592	2,74	2,92	2,8%	1,76	1,93	35,6%
103	0,47	0,710	3,68	3,85	-28,5%	1,88	2,06	31,5%
103	0,57	0,710	3,09	3,26	-8,6%	1,54	1,71	42,9%
110	0,47	0,592	2,89	3,06	-2,1%	2,20	2,37	21,0%
110	0,57	0,592	2,77	2,94	2,0%	1,88	2,05	31,7%
110	0,47	0,710	3,17	3,35	-11,5%	2,04	2,21	26,3%
110	0,57	0,710	2,87	3,04	-1,4%	1,69	1,86	37,8%
116	0,47	0,710	3,53	3,71	-23,5%	2,23	2,40	19,8%
116	0,57	0,710	3,09	3,26	-8,8%	1,82	1,99	33,5%

Nota: * Custo operacional: isento de impostos e custo de transporte

** Margem de contribuição

Para a situação I o menor custo variável por quilograma de material foi de R\$ 2,83, que resulta em uma margem de contribuição de 5,7%, nas condições operacionais de temperatura de 103 °C, rotação do tambor de 0,47 rpm e concentração da solução de 0,592 g/mL. Para a situação II, com uma etapa subsequente para retirada do solvente residual, o menor custo variável por quilograma de material foi de R\$ 1,56, que resulta em uma margem de contribuição de 48,0%, nas condições operacionais de temperatura de 95 °C, rotação do tambor de 0,57 rpm e concentração da solução de 0,710 g/mL.

5.5.5. Amostras manuseadas durante a secagem

Com o auxílio de uma espátula de silicone foi possível rasgar a camada de secagem e manualmente soltar o filme polimérico do tambor. Mantido o ritmo do equipamento, é possível formar longos filmes plásticos transparentes, como mostra a Figura 33 (a amostra tem cerca de 30 cm de comprimento). Desta forma o solvente tem mais facilidade para evaporar por aumentar a área exposta.

Figura 33: Material seco na forma de filme plástico



5.6. ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA

A análise de viabilidade econômica foi realizada para duas situações distintas, sendo a situação *I* com o material obtido neste trabalho sendo comercializado (com o teor de limoneno residual próximo de 10%), e outro (situação *II*) utilizando um processo subsequente que retira o limoneno residual até o teor mínimo citado por Noguchi et al. (2011), de 0,41 % em massa. Para ambos os casos foi considerado uma recuperação total do solvente durante a secagem com o secador de tambor, havendo perda de solvente somente no residual que não é retirado durante a secagem.

Os custos considerados neste trabalho foram baseados em valores médios praticados pelo mercado na região metropolitana de Florianópolis. Foi considerado o aluguel de um galpão industrial, de valor total mensal de R\$ 2.000,00. Custos com contabilidade, telefone e outras despesas somam mensalmente R\$ 1.350,00. Para a manutenção dos equipamentos há um valor para cada situação, sendo considerado R\$ 1.500 para a situação *I* e R\$ 2.500 para a situação *II*. A energia elétrica foi classificada como semivariável devido ao elevado consumo energético do processo produtivo (a parcela apresentada nas tabelas de custos fixos, Tabela 28: Custos fixos mensais estimados para a situação *I* e Tabela 29: Custos fixos mensais estimados a serem adicionados à situação *II*, é a parcela fixa, relativa às áreas administrativas da empresa). Para o

quadro de funcionários foram considerados cinco colaboradores, sendo três auxiliares de produção recebendo R\$ 1.000,00, um supervisor recebendo R\$ 2.500,00 e um gerente de produção com um salário de R\$ 3.300,00. Os encargos trabalhistas somado dos benefícios somam 70% do valor de remuneração dos funcionários. Na Tabela 28 são mostrados os valores para a situação *I*, e na Tabela 29 são apresentados os valores que devem ser acrescidos para a situação *II*.

Os custos variáveis são apresentados na Tabela 30 e na Tabela 31. Na Tabela 32 são apresentados a DRE (demonstração do resultado do exercício) estimada para ambas as situações e o valor do ponto de equilíbrio para ambas as situações. Para a situação *I*, um faturamento de cerca de R\$ 200.000,00 (equivalente a 67 toneladas de poliestireno) apenas cobre os custos da empresa, e para a situação *II* este valor é de aproximadamente R\$ 43.700,00 (que equivale a produção de 14,5 toneladas de material reciclado).

Tabela 28: Custos fixos mensais estimados para a situação I

Situação I - Custos fixos	
Aluguel	R\$ 2.000,00
Energia elétrica	R\$ 200,00
Contabilidade	R\$ 500,00
Telefone	R\$ 300,00
Outras taxas	R\$ 350,00
Pessoal	R\$ 8.800,00
Encargos trabalhistas	R\$ 6.160,00
Manutenção	R\$ 1.500,00
Total (situação I)	R\$ 19.810,00

Tabela 29: Custos fixos mensais estimados a serem adicionados à situação II

Situação II – Custos fixos a serem adicionados	
Pessoal	R\$ 1.000,00
Encargos trabalhistas	R\$ 700,00
Manutenção	R\$ 1.000,00
Total a adicionar	R\$ 2.700,00
Total (situação II)	R\$ 22.510,00

Tabela 30: Custos variáveis para a situação I

Situação I		
Preço venda/kg	R\$ 3,00	
Custo de produção/kg	R\$ 2,65	88,3%
Transporte/kg	R\$ 0,05	1,8%
Impostos	R\$ 0,12	4,0%
Margem de Contribuição	R\$ 0,18	5,8%

Tabela 31: Custos variáveis para a situação II

Situação II		
Preço venda/kg	R\$ 3,00	
Custo de produção/kg	R\$ 1,40	46,7%
Transporte/kg	R\$ 0,05	1,8%
Impostos	R\$ 0,12	4,0%
Margem de Contribuição	R\$ 1,43	47,5%

Tabela 32: DRE e ponto de equilíbrio

	Situação I	Situação II
(+) Receita Total	R\$ 66.000,00	R\$ 66.000,00
(-) Impostos sobre Vendas (4%)	R\$ 2.640,00	R\$ 2.640,00
(=) Receita Operacional Líquida	R\$ 63.360,00	R\$ 63.360,00
(-) Custo Variável Operacional	R\$ 59.500,00	R\$ 32.000,00
(=) Margem de Contribuição	R\$ 3.860,00	R\$ 31.360,00
(-) Custos Fixos	R\$ 19.810,00	R\$ 22.510,00
(=) Resultado	-R\$ 15.950,00	R\$ 8.850,00
(=) Resultado (% Receita Total)	-24,2%	13,4%
Ponto de Equilíbrio (R\$)	R\$ 201.147,70	R\$ 43.695,90
Ponto de Equilíbrio (kg PS)	67.049	14.565

5.6.1. Investimento estimado

O investimento mínimo consiste principalmente em um secador de tambor que atenda a capacidade de uma tonelada de resíduos por dia, um veículo adaptado para fazer a coleta e dissolução do material e a quantidade de terpeno necessária. Foi considerado um estoque mínimo inicial para a empresa proporcional a cinco dias de produção (para a produção diária de uma tonelada de resíduo reciclado). A Tabela 33 apresenta o investimento necessário para a situação I.

Tabela 33: Investimento estimado para a situação I

Investimento inicial – Situação I	
Limoneno	R\$ 100.000,00
Veículo adaptado	R\$ 80.000,00
Secador tambor	R\$ 60.000,00
Outros	R\$ 40.000,00
Valor total do investimento	R\$ 280.000,00

Para a situação *II* é considerada a aquisição de uma extrusora e um granulador para a peletização do material e para a evaporação do solvente residual (até o teor mínimo possível, de 0,41% segundo Hattori et al. (2010)). A extrusora possui um sistema conhecido como degaseificação, e consiste na coleta dos vapores gerados durante o aquecimento para a extrusão do material, sendo possível ligar a um condensador e recuperar o solvente utilizado, reduzindo o custo do terpeno no valor do produto produzido.

Tabela 34: Investimento estimado para a situação II

Investimento inicial – Situação II	
Limoneno	R\$ 100.000,00
Veículo adaptado	R\$ 80.000,00
Secador tambor	R\$ 60.000,00
Extrusora com degaseificador	R\$ 60.000,00
Outros	R\$ 40.000,00
Valor total do investimento	R\$ 340.000,00

5.6.2. Tempo de retorno do investimento

O tempo de retorno do investimento calculado pelo método do *payback* simples mede o tempo em que o lucro acumulado se iguala ao valor do investimento. O *payback* simples não leva em consideração os juros e a correção monetária, porém é um importante parâmetro de pré-análise de investimentos. O resultado é apresentado na Tabela 35.

Tabela 35: Resultado do *payback* para as situações analisadas

	Investimento inicial	Payback
Situação I	R\$ 280.000,00	(não se paga)
Situação II	R\$ 340.000,00	38,4 meses (3,2 anos)

Pela análise dos dados fica evidente a necessidade de recuperação do solvente, pois o produto da situação *I* ficou muito caro e inviabiliza qualquer investimento neste sentido. A situação *II* já se mostrou mais viável, e a análise de viabilidade do projeto indicou a possibilidade de recuperação do capital em um prazo de cerca de 38 meses.

Devido à simplicidade do método e o fato de se ter estimada uma recuperação total do solvente evaporado (não mensurada neste trabalho) durante a secagem com secador de tambor, necessita-se de mais estudos para conclusões definitivas. O mercado de produtos reciclados também é um mercado novo e instável, e novas legislações e normas ambientais devem valorizar o material produzido desta forma.

6. CONCLUSÕES

A dissolução em terpenos é tecnicamente viável e uma rota possível para a reciclagem de espumas semi-rígidas de poliestireno. Em ambos os casos são necessários equipamentos para captação e condensação do solvente evaporado durante a secagem, pois a viabilidade econômica só é sustentada com a recuperação dos terpenos. O preço do terpeno foi o fator de maior influência sobre o custo das amostras obtidas neste trabalho. Entre os solventes avaliados, ambos mostraram-se eficientes para dissolver as espumas de poliestireno, com propriedades relacionadas à solubilidade muito semelhantes.

Porém, em questão de oferta e custo no Brasil, o *d*-limoneno tem expressiva vantagem sobre o *p*-cimeno, principalmente na forma comercial de terpenos de laranja.

A reciclagem de EPS por dissolução também oferece vantagens ao sistema tradicional de reciclagem mecânica, pois possibilita expressiva redução no volume transportado, facilita a retirada de impurezas e o produto obtido tem uma qualidade superior, podendo ser utilizado para outros fins (inclusive para produção de espumas semi-rígidas, sem adição de material virgem).

Uma adaptação no equipamento de secagem que possibilite a retirada do material na forma de filme flexível (Figura 33, item 5.5) pode ser eficiente para reduzir o teor de solvente na amostra sem necessitar de temperaturas mais altas ou da utilização de vácuo.

Para a utilização do material obtido neste trabalho em um processo de extrusão, sugere-se um sistema de coleta e condensação do solvente, visando o retorno de mais solvente ao ciclo da reciclagem.

Outra possibilidade seria a utilização de temperaturas maiores, que atinjam o ponto de ebulição dos solventes (176 °C). Um secador de tambor que atinja temperaturas superiores poderia ser utilizado, porém outra opção, talvez mais eficiente do ponto de vista energético, seria a utilização de um secador de tambor a vácuo, onde a temperatura de transição de fase do solvente pode ser reduzida consideravelmente, conforme mostrado na Figura 32, item 5.4.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABARCA, S. A. C. **Obtenção de Poliestireno Expansível com Retardância à Chama via Produção IN SITU**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

ABRAPEX – Associação Brasileira do Poliestireno Expandido. **EPS: Características, Aplicações e Reciclagem**. Disponível em: <www.abrapex.com.br>. Acesso em: 12 mar. 2012.

ABRE – Associação Brasileira de Embalagem. **Rotulagem ambiental**. Disponível em: <www.abre.org.br>. Acesso em: 12 mar. 2012.

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2010**. São Paulo, 2011.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13230**. Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis - Identificação e simbologia, São Paulo, 2008.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15792**. Embalagem: Índice de reciclagem - Definições e método de cálculo, São Paulo, 2010.

BIDONE, F.R.A.; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. 1ª ed., EESC/USP. São Carlos, 1999.

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

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Recursos Hídricos e Ambiente Urbano. **PNRS Versão preliminar para consulta pública**. Brasília, 2011.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. **Polymer Handbook**. 4th edition. Wiley-Interscience, 1999.

BURDOCK, George A. **Fenaroli's handbook of flavor ingredients**. 6th ed. CRC/Taylor and Francis Group, 2010. p. 1090-1091.

CAMEOCHEMICALS – Cameo Chemicals. **Chemical Datasheet**. Disponível em: < www.cameochemicals.noaa.gov>. Acesso em: 22 mar. 2012.

CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem. **Pesquisa Ciclosoft 2010**. São Paulo, 2010. Disponível em: <www.cempre.org.br>. Acesso em: 22 mar. 2012.

CHEMICALDICTIONARY - **Chemical Dictionary Online**. Disponível em: <<http://www.chemicaldictionary.org>>. Acesso em 20 mar. 2012.

CITADIN, Daniela Gava. **Produção e caracterização de poliestireno expansível a partir da reciclagem de embalagens de poliestireno extrusado pós-consumo**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CITRUSBR – Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos. **Produção de Laranja e Suco**. Disponível em: <www.citrusbr.com>. Acesso em: 02 jun. 2012.

CPFL Energia. **Taxas e Tarifas**. Disponível em: <www.cpfl.com.br>. Acesso em: 02 jun. 2012.

DAUD, Wan Ramli Wan. Drum Dryers. In: MUJUMDAR, Arun S.. **Handbook of Industrial Drying**. 3 rd. Singapore: CRC/Taylor and Francis Group, 2006. p. 229-240.

FLORIDACHEMICAL – Florida Chemical Company, Inc. ***d*-Limonene Chemical Constants**. United States of America. Disponível em: <<http://www.floridachemical.com>>. Acesso em: 20 mar. 2012.

FOUST, Alan S. et al. **Princípio das Operações Unitárias**. LTC Editora, p. 422-424. Rio de Janeiro, 1982.

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

GARCÍA, María Teresa et al. Recycling extruded polystyrene by dissolution with suitable solvents. **Journal Of Material Cycles And Waste Management**. p. 2-5. 2009a.

GARCÍA, María Teresa et al. Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process. **Waste Management**. p. 1814-1818. 2009b.

GRACH, F. C. **Incorporação de resíduos de embalagens pós-consumo provenientes das agroindústrias na fabricação de bandejas de polpa moldada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HATTORI, Kazuyuki et al. Dissolution of polystyrene into *p*-cymene and related substances in tree leaf oils. **Journal of Wood Science**. v. 56, p. 169-171. 2010.

HATTORI, Kazuyuki et al. Solubilization of Polystyrene into Monoterpenes. **Advances in Polymer Technology**. v. 27, p. 35-39. 2008.

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

KLODT, Rolf-Dieter; GOUGEON, Brad. Particle Foam Based on Expandable Polystyrene (EPS). In: SCHEIRS, John; PRIDDY, Duane. **Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers**. John Wiley & Sons, p.165-231, 2003.

LEE, S.T.; PARK, C. B.; RAMESH, N.S. **Polymeric Foams. Science and Technology**. Taylor & Francis Group, 2007.

MARÓSTICA JR, Mário Roberto; PASTORE, Gláucia Maria. Biotransformação de limoneno: uma revisão das principais rotas metabólicas. **Química Nova**. V. 30, p. 382-387. 2007.

MELLO, Ivana L. et al. Polibutadieno Alto-cis: Estudo Viscosimétrico em Tolueno e Ciclo-hexano. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. V. 16, n. 1, p. 53-60. 2006.

METALQUIM. **Manual de Operação do Secador de Tambor**. São Paulo, 2009.

NEVES, C. H. **Estudo Do Processo Produtivo Do Poliestireno Utilizando Água Como Agente De Expansão Física**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

NIST – National Institute of Standards and Technology. **Limonene**. United States of America. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov>>. Acesso em: 20 mar. 2012.

NOGUCHI T.; MIYASHITA M., INAGAKI Y., WATANABE H. A new recycling system for expanded polystyrene using a natural solvent. Part 1. A new recycling technique. **Packaging Technology and Science**, v. 11, p. 19–27. 1998.

NOGUCHI, T.; MIYASHITA, M.; WATANABE H. **Mechanical Properties of Polystyrene Recycled Using *d*-Limonene**. Center for Environmental Technology, Sony Corporation Frontier Science Laboratories. Japan, 2011.

OLIVEIRA, P.F. **Reciclagem de Embalagens de Alimentos Produzidas a partir de Poliestireno Extrusado Pós-Consumo**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

PILLING, S. **Determinação da Viscosidade de Líquidos**. São José dos Campos, [2012]. Prática de Físico-Química Experimental. Universidade do Vale do Paraíba.

PLASTIVIDA - Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos. **Projeto Repensar**. Disponível em: <<http://www.plastivida.org.br>>. Acesso em: 4 mar. 2012.

RIBEIRO, V. F; DOMINGUES JR, N. S.; RIEGEL, I. C. Estudo da Recuperação das Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) através da Incorporação de Borracha Termoplástica Tipo Estireno-Butadieno-Estireno (SBS). **Polímeros**. V. 22. São Carlos, 2012.

RICHARDSON, J. F.; COULSON, J. M.. **Chemical Engineering - Particle Technology and Separation Processes**. 5th London: Butterworth-heinemann, 2002. Cap. 16, p. 931-933.

RIKEN Química Industria e Comércio. LTDA. **Ficha de informação de segurança de produto químico: terpenos de laranja**. Brasil, 2005. 5 p. (033). Disponível em: <<http://www.riken.com.br>>. Acesso em: 13 mar. 2012.

RODRIGUEZ, G.; VASSEUR, J.; COURTOIS, F.. Desing and Control of Drum Dryers for the Food Industry. Part 1. Set-Up of a Moisture Sensor and an Inductive Heater. **Journal Of Food Engineering**, Great Britain, p. 271-282. 1996a.

RODRIGUEZ, G.; VASSEUR, J.; COURTOIS, F.. Desing and Control of Drum Dryers for the Food Industry. Part 2. Automatic Control. **Journal Of Food Engineering**, Great Britain, p. 171-183. 1996b.

RONG, Yunhong et al.. Thermogravimetric measurements of liquid vapor pressure. **J. Chem. Thermodynamics**. n. 51, p. 25–30, 2012.

TANG, Juming; FENG, Hao; SHEN, Guo-qi. Drum Drying. In: HELDMAN, Dennis R.. **Encyclopedia of agricultural, food, and biological engineering**. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 211-214.

SCHEIRS, John. Historical Overview of Styrenic Polymers In: SCHEIRS, John; PRIDDY, Duane. **Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers**. John Wiley & Sons, Inc. Cap. 1, p. 3-24, 2003.

SCHLISCHTING, Rodrigo. **Influência da adição de poliestireno expandido no processo de polimerização do estireno em suspensão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SCHLISCHTING, Rodrigo. **Polimerização do Estireno na Presença de *d*-Limoneno: Avaliação das Constantes da Taxa de Propagação e de Transferência de Cadeia**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SCHMIDT, P. N. S. et al. Flexural Test On Recycled Polystyrene. **Procedia Engineering**, n. 10, p.930-935, 2011.

SINDIPLAST- Sindicato da Indústria de Material Plástico do Estado de São Paulo. **Guia ambiental da indústria de transformação e reciclagem de materiais plásticos**. São Paulo, 2011.

SONY. **Orange R-net: Sony High-quality Foamed Polystyrene Recycling System**. Tokyo, Japan, 2003.

SUH, Kyung Won; PAQUET, Andrew N. Rigid Polystyrene Foams and Alternative Blowing Agents. In: SCHEIRS, John; PRIDDY, Duane. **Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers**. John Wiley & Sons, Inc. Cap. 10, p. 203-228, 2003.

SUBRAMANIAN, P. M. **Plastic Recycling and Waste Management in the US**. Resources, Conservation and Recycling, v. 28, 2000.

ULRICH, Henri. **Introduction to Industrial Polymers**. Hanser Publishers. Germany, 1982.

VIUDA-MARTOS, M. et al. Chemical Composition of the Essential Oils Obtained From Some Spices Widely Used in Mediterranean Region. **Acta Chimica Slovenica**. n. 54. Slovenia, 2007.

WELSH, G.C. Polystyrene packaging applications: Foam sheet and oriented sheet. **Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers**. John Wiley & Sons, Inc., p.233-246, 2003.

WILKS, Edward S. **Industrial Polymers Handbook**. Wiley-VCH, p. 790-801. 2001.

WINTERLING, Helmut; SONNTAG, Natalie. Rigid Polystyrene Foam (EPS, XPS). **Kunststoffe international**. v.10, p. 18-21. 2011.