

RAFAEL FERRAZ CELLA

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DE PROCESSOS
DE RECICLAGEM DE ESPUMA SEMIRRÍGIDA DE
POLIESTIRENO POR MEIO DA DISSOLUÇÃO**

Florianópolis
2017

Rafael Ferraz Cella

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DE PROCESSOS
DE RECICLAGEM DE ESPUMA SEMIRRÍGIDA DE
POLIESTIRENO POR MEIO DA DISSOLUÇÃO**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Coorientadora: Dra. Patrícia Francisco de Oliveira

Florianópolis
2017

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

Cella, Rafael Ferraz

Avaliação da viabilidade técnica de processos de reciclagem de espuma semirrígida de poliestireno por meio da dissolução / Rafael Ferraz Cella ; orientador, Ariovaldo Bolzan, coorientadora, Patrícia Francisco de Oliveira, 2017.

139 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Engenharia Química. 3. Reciclagem. 4. Poliestireno. 5. Dissolução. I. Bolzan, Ariovaldo. II. Oliveira, Patrícia Francisco de. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

**Avaliação da Viabilidade Técnica de Processos de Reciclagem de
Espuma Semirrígida de Poliestireno por Meio da Dissolução**

por

Rafael Ferraz Cella

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan
Orientador

Dr.^a Patrícia Francisco de Oliveira
Coorientadora

Prof.^a. Dr.^a. Cíntia Soares
Coordenadora

Banca Examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Cíntia Marangoni

Prof. Dr. Sebastião Roberto Soares

Prof. Dr. Alvaro Toubes Prata

Prof. Dr. Marcos Marcelino Mazzucco

Florianópolis, 24 de julho de 2017.

*“Here is my secret. It’s quite simple:
One sees clearly only with the heart.
Anything essential is invisible to the eyes.”*

Antoine de Saint-Exupéry
The Little Prince

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. A CAPES, pelo suporte financeiro.

Meu agradecimento por todos os ensinamentos e experiências compartilhadas pelo meu orientador e amigo, professor Ariovaldo Bolzan. Ao professor Ricardo Machado, pela contribuição nos aspectos relacionados aos polímeros, e a Patrícia Oliveira, pela coorientação. Aos discentes Guilherme Mumbach e Luiz Belchior Ribeiro, pela contribuição na realização da parte experimental. Ao servidor técnico administrativo Leandro Nandi, a discente Débora Schmitz e ao professor Guilherme Barra pelo apoio nas análises.

Agradeço a banca examinadora, que muito me ensinou e aperfeiçoou este trabalho.

Aos professores Alvaro Toubes Prata e Luis Carlos Cancellier de Olivo, pela oportunidade de me possibilitar contribuir institucionalmente em temas relacionados ao desenvolvimento sustentável e saudável, especialmente em questões relacionadas aos resíduos sólidos, coleta seletiva e mobilidade urbana.

Aos amigos de Florianópolis e da UFSC, aos quais não farei distinções. Aos amigos da minha terra natal, Piracicaba-SP, pelos momentos de distração e amizade.

Agradeço a minha companheira Laura Dumke Paz, por compartilhar momentos bons e momentos difíceis durante a elaboração desta obra. A nossa cachorra Mel, pelas companhias nas madrugadas.

E um especial agradecimento ao meu filho Caio Paz Cella, que aguardou pacientemente o papai concluir e defender este trabalho antes de chegar ao mundo.

RESUMO

As espumas semirrígidas de poliestireno (PS) são materiais poliméricos de baixa massa específica e são conhecidas no Brasil pelo nome de uma marca comercial, Isopor®. A reciclagem das espumas semirrígidas de PS pós-consumo é desestimulada pelo grande volume ocupado pelo material, que encarece o transporte, além da presença de sujidades que dificultam o processo. A dissolução em solventes possibilita a filtração da solução polimérica para a retirada de impurezas, além de propiciar grande redução do volume das espumas semirrígidas de PS, viabilizando a logística reversa desse material. Entre os procedimentos adotados para a separação do polímero e do solvente, estão a evaporação do solvente e a precipitação do polímero. Neste trabalho foram realizados experimentos de reciclagem de PS por dissolução em dois solventes: limoneno e acetato de etila. Foram utilizadas amostras de PS extrusado (XPS) e PS cristal e avaliados três diferentes processos para separação do solvente e do polímero: precipitação, evaporação do solvente por contato direto com água aquecida em um evaporador tubular e evaporação do solvente durante o processo de extrusão do polímero. O método de dissolução-precipitação foi avaliado somente de forma qualitativa. As amostras recicladas por meio da evaporação do solvente foram caracterizadas em relação à massa molar média (M_w), à temperatura de transição vítrea (T_g), análise dinâmico-mecânica (DMA) e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Nas amostras recicladas por meio da dissolução seguida pela vaporização do solvente em evaporador tubular não foram observadas alterações significativas na M_w nem redução da T_g . No método de reciclagem que envolve a evaporação do solvente durante a extrusão foi notada redução na M_w e na T_g . Nas amostras de PS recicladas no evaporador tubular foi observado um aumento na T_g , que indica a remoção de aditivos plastificantes, comumente utilizados no PS cristal. A análise dos espectros FTIR indica degradação do polímero em ambos os processos, mas de forma mais acentuada nas amostras extrusadas. Na análise comparativa entre três processos de separação do polímero/solvente, foi considerado mais vantajoso o método de vaporização do solvente em evaporador tubular, devido a produção de um material reciclado de qualidade superior e a maior simplicidade do equipamento e segurança no processamento.

Palavras-chave: Reciclagem, Poliestireno, Dissolução, Limoneno, Acetato de etila.

ABSTRACT

Semi-rigid polystyrene foams are internationally known as Styrofoam® (trademark of Dow Chemical Company), and as Isopor® (trademark of Isopor Knauf Ltd.) in Brazil, and are polymeric materials of low density that have good resistance to mechanical impact and insulation (thermal and acoustic). The recycling of post-consumer polystyrene (PS) foam is considered unattractive, mainly due to high transportation cost and high contamination of collected materials. The dissolution technique allows the filtration of the polymer solution to remove impurities, besides providing a great reduction of the volume of the PS foams, reducing transport costs. Among the procedures adopted for separation of the polymer and solvent are solvent evaporation and polymer precipitation. In this study was evaluated the technical feasibility of polystyrene foams recycling by dissolution in two solvents, limonene and ethyl acetate. Samples of extruded polystyrene (XPS) and crystal polystyrene (PS) were used, and three different processes for solvent/polymer separation were evaluated: precipitation, solvent evaporation by direct contact with hot water (85°C) in a tubular evaporator, and solvent evaporation during the polymer extrusion process. The samples were characterized by molecular weight (M_w), the glass transition temperature (T_g) and spectroscopy Fourier transform infrared (FTIR). In the samples recycled through dissolution followed by solvent vaporization in the tubular evaporator, no significant changes were observed in M_w , neither reduction in T_g . The samples produced by the solvent evaporation during the extrusion showed a reduction in M_w and T_g . The analysis of the infrared absorption spectra indicates degradation of the polymer in both processes, but more markedly in the extruded samples. The PS samples produced in the tubular evaporator showed an increase in T_g , that indicates the removal of plasticizing additives, commonly used in crystal PS. In the comparative analysis between three polymer/solvent separation processes, the method of the solvent vaporization in the tubular evaporator was considered more advantageous due to the production of a recycled material with a superior quality and the simplicity of equipment and safety in processing.

Keywords: Recycling; Polystyrene; Foam; Limonene; Ethyl Acetate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do poliestireno.....	38
Figura 2: Símbolo de reciclagem do PS e derivados.....	41
Figura 3: Curva tensão-deformação para o PS e copolímeros.	41
Figura 4: Poliestireno expansível (EPS) dissolvido por d-limoneno.....	45
Figura 5: Esquema da difusão do solvente e dissolução do polímero e representação das cadeias poliméricas.	46
Figura 6: Fórmula estrutural do d-limoneno.	47
Figura 7: Fórmula estrutural do acetato de etila.....	49
Figura 8: Esfera de solubilidade de Hansen.	51
Figura 9: Regimes de concentração de uma solução polimérica.....	53
Figura 10: Solubilidade de PS em terpenos, em diferentes temperaturas.	54
Figura 11: Efeito do tempo de aquecimento na massa molar do PS reciclado. .	56
Figura 12: Massa molar do PS reciclado em função do tempo de aquecimento.	57
Figura 13: Degradação da massa molar de polímeros em processos de reciclagem de EPS.	57
Figura 14: Coeficiente de atividade em diluição infinita em função da massa molar do PS.	58
Figura 15: Solubilidade medida para as três amostras de PS, dissolvidas em terpenos.....	59
Figura 16: Diagrama do método de dissolução-precipitação para a separação de uma mistura de polímeros.....	61
Figura 17: Pellets obtidos na reciclagem de PS por dissolução-precipitação....	65
Figura 18: Unidade piloto de reciclagem por dissolução-precipitação.	67
Figura 19: Procedimento experimental para separação da mistura de PEBD-PP.	69

Figura 20: Diagrama para uma unidade industrial de reciclagem de mistura de polímeros.....	70
Figura 21: Custo do polímero reciclado para uma unidade industrial.	70
Figura 22: Esquema do caminhão utilizado para transporte e a divulgação do projeto no Japão.....	72
Figura 23: Protótipo do equipamento para dissolver caixas de peixe de EPS. ...	73
Figura 24: Equipamentos comerciais para dissolver embalagens de EPS.	73
Figura 25: Esquema do processo <i>Orange R-net</i>	74
Figura 26: Fotografia do processo Orange R-net.....	75
Figura 27: Resposta de um corpo viscoelástico a uma solicitação cíclica do tipo senoidal.....	81
Figura 28: Modos de solicitação mecânica durante a análise de DMA.	83
Figura 29: Representação gráfica do ensaio de DMA incluindo as relaxações primárias e secundárias.....	84
Figura 30: Diagrama esquemático do processo de dissolução-precipitação.	89
Figura 31: Diagrama esquemático do processo de evaporação do solvente em evaporador tubular.....	91
Figura 32: Diagrama esquemático do processo de evaporação do solvente durante a extrusão.....	92
Figura 33: Fotografia da amostra obtida na forma de grânulos.	99
Figura 34: Fotografias das amostras de XPS obtidas no evaporador tubular...	100
Figura 35: Amostras de XPS obtidas no evaporador tubular após secagem e moagem.	101
Figura 36: Fotografia da amostra de XPS obtida na extrusora.	102
Figura 37: Fotografia da amostra de XPS obtida na extrusora, após processo de moagem.	102
Figura 38: Curva de secagem.	104
Figura 39: Curva de secagem até 60 horas de processo.....	104
Figura 40: Curva de secagem entre 160 e 220 horas de processo.....	105

Figura 41: Curva de secagem em escala logarítmica.	105
Figura 42: Curva de secagem até 60 horas de processo, em escala logarítmica.	106
Figura 43: Distribuição da massa molar para as amostras de XPS (recicladas por uma vez).	109
Figura 44: Distribuição da massa molar para as amostras de PS recicladas por 3 vezes.	109
Figura 45: Gráficos da análise de DMA.	112
Figura 46: Módulo de elasticidade na análise de DMA.	113
Figura 47: Espectro FTIR das amostras de PS.	114
Figura 48: Espectro FTIR entre 1760-1720 cm^{-1}	115
Figura 49: Subtração de espectro para amostras de PS recicladas por 3 vezes.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do poliestireno.	37
Tabela 2: Propriedades físico-químicas do EPS e XPS.	39
Tabela 3: Comparação de características do PS e seus principais copolímeros.	41
Tabela 4: Propriedades do d-limoneno.	48
Tabela 5: Propriedades do acetato de etila.	49
Tabela 6: Valores de Ra e RED para avaliação da solubilidade de XPS.	51
Tabela 7: Valores das concentrações críticas para duas amostras de EPS.	53
Tabela 8: Comparação entre os dados de solubilidade do PS em d-limoneno citados na literatura.	54
Tabela 9: Amostras de PS dissolvido em d-limoneno em diferentes temperaturas.	55
Tabela 10: Experimento preliminar com diferentes combinações de solventes e antissolventes.	63
Tabela 11: Experimento em larga escala para três combinações de solvente/antissolvente.	64
Tabela 12: Condições de operação e resultados do experimento preliminar para o sistema benzeno/água e tolueno/água.	64
Tabela 13: Condições de operação e resultados da reciclagem do PS utilizando o sistema tolueno/água.	65
Tabela 14: Propriedades do poliestireno reciclado.	76
Tabela 15: Produtos de decomposição no limoneno reciclado.	76
Tabela 16: Propriedades mecânica do EPS reciclado por diferentes processos.	77
Tabela 17: Parâmetros de solubilidade de Hansen.	88
Tabela 18: Parâmetros do processo de extrusão.	92
Tabela 19: Valores de Ra e RED calculados para o PS.	97
Tabela 20: Resultados qualitativos dos ensaios de dissolução-precipitação.	98
Tabela 21: Resultados da secagem.	106

Tabela 22: Massa molar das amostras analisadas.	108
Tabela 23: Temperatura de transição vítrea determinada por DSC.	111
Tabela 24: Resultados da análise de DMA.	112
Tabela 25: Análise comparativa entre os métodos de reciclagem avaliados. ..	116

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
DMA	Análise dinâmico-mecânica (do inglês <i>Dynamic Mechanical Analysis</i>)
DSC	Calorimetria diferencial de varredura (do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EPS	Poliestireno expansível
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GPC	Cromatografia de permeação em gel (do inglês <i>Gel Permeation Chromatography</i>)
GPPS	Poliestireno de propósito geral
HIPS	Poliestireno de alto impacto
MEK	Metil-etil-cetona (do inglês <i>Methyl Ethyl Ketone</i>)
NBR	Normas Brasileiras
OPS	Poliestireno orientado
P.A.	Padrão analítico
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli(tereftalato de etila)
PNRS	Plano Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Poli(tetrafluoretileno)
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 Européia)
SAN	Poli(acrilonitrila-estireno)
SBR	Poli(butadieno-estireno)
THF	Tetraidrofurano (do inglês <i>Tetrahydrofuran</i>)
XPS	Poliestireno extrusado

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição
c	Concentração
c^*	Concentração crítica I
c^{**}	Concentração crítica II
E'	Módulo de elasticidade
E''	Módulo de perda
M_n	Massa molar numérica média
M_w	Massa molar ponderal média
M_v	Massa molar viscosimétrica média
t	Tempo
T	Temperatura
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
$\tan(\delta)$	Tangente de perda, atrito interno
Ω_1^∞	Coefficiente de atividade em diluição infinita
η	Viscosidade
ρ	Massa específica
τ	Tensão de cisalhamento
ν	Viscosidade cinemática
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	29
2. OBJETIVO	31
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.1. RECICLAGEM DE EMBALAGENS NO BRASIL.....	33
3.1.1. <i>Tipos de reciclagem</i>	34
3.1.2. <i>Métodos de reciclagem</i>	35
3.2. POLIESTIRENO.....	36
3.2.1. <i>Poliestireno de propósito geral</i>	38
3.2.2. <i>Espumas semirrígidas de poliestireno</i>	38
3.2.3. <i>Copolímeros</i>	41
3.3. RECICLAGEM DE ESPUMAS SEMIRRÍGIDAS DE POLIESTIRENO	43
3.4. DISSOLUÇÃO DE POLÍMEROS	44
3.4.1. <i>Reciclagem de poliestireno por dissolução</i>	46
3.4.1.1. <i>Limoneno</i>	47
3.4.1.2. <i>Acetato de etila</i>	48
3.4.2. <i>Parâmetro de solubilidade</i>	49
3.4.3. <i>Reologia das soluções poliméricas</i>	52
3.4.4. <i>Solubilidade</i>	53
3.4.5. <i>Influência da temperatura na solubilidade</i>	54
3.4.6. <i>Influência da temperatura na degradação da massa molar</i>	55
3.4.7. <i>Influência da massa molar na solubilidade</i>	57
3.5. DISSOLUÇÃO-PRECIPITAÇÃO DE POLÍMEROS	59
3.5.1. <i>Reciclagem do poliestireno por dissolução-precipitação</i>	61
3.5.2. <i>Reciclagem pelo método de dissolução-precipitação seletiva</i> ..	65
3.5.2.1 <i>Unidade piloto</i>	66

3.5.2.2 Unidade industrial	68
3.6. EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE	71
3.6.1. <i>Limoneno</i>	71
3.6.1.1. Projeto Orange R-net	71
3.6.1.2. Teor de limoneno residual no PS reciclado	75
3.6.1.3. Alterações no solvente durante o processo de reciclagem.....	76
3.6.1.4. Remoção de impurezas solúveis no solvente	77
3.6.1.5. Alterações nas propriedades mecânicas durante o processo de reciclagem.....	77
3.6.2. <i>Acetato de etila</i>	78
3.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS	78
3.7.1. <i>Cromatografia de permeação em gel</i>	78
3.7.2. <i>Calorimetria diferencial de varredura</i>	79
3.7.3. <i>Análise dinâmico-mecânica</i>	80
3.7.3.1. Comportamento dinâmico-mecânico	81
3.7.3.2. Modos de deformação	83
3.7.3.3. Comportamento térmico dinâmico-mecânico	84
3.7.4. <i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho</i>	85
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	87
4.1. PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE.....	87
4.2. PROCESSOS DE RECICLAGEM	88
4.2.1. <i>Dissolução-precipitação</i>	88
4.2.2. <i>Evaporação do solvente em evaporador tubular</i>	89
4.2.3. <i>Evaporação do solvente durante a extrusão</i>	91
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	92
4.3.1. <i>Determinação do teor de compostos voláteis</i>	93
4.3.2. <i>Determinação da massa molar</i>	94

4.3.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	94
4.3.4. Análise dinâmico-mecânica.....	95
4.3.5. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho	95
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
5.1. PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE.....	97
5.2. PROCESSOS DE RECICLAGEM.....	97
5.2.1. Dissolução-precipitação.....	98
5.2.2. Evaporação do solvente em evaporador tubular.....	99
5.2.3. Evaporação do solvente durante a extrusão.....	101
5.2.4. Recuperação do solvente	103
5.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COMPOSTOS VOLÁTEIS	103
5.4. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR	107
5.5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	110
5.6. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA	111
5.7. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	113
5.8. ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS MÉTODOS DE RECICLAGEM.....	116
6. CONCLUSÕES	121
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125
8. ANEXOS.....	135

1. INTRODUÇÃO

Conhecidas popularmente no Brasil por Isopor® (marca comercial de propriedade da empresa Knauf do Brasil Ltda.), as espumas semirrígidas de poliestireno (PS) são materiais de crescente consumo devido sobretudo à resistência ao choque mecânico e a eficiência no isolamento térmico que apresentam. Como outros materiais poliméricos, são tecnicamente recicláveis, entretanto grande parte deste tipo de material não é reaproveitado, mesmo quando coletado de forma seletiva. As principais dificuldades na reciclagem pós-consumo desse material estão relacionadas ao transporte oneroso, devido à baixa massa específica, assim como à contaminação do material coletado. Grande parte da população desconhece que estes materiais são recicláveis.

A reciclagem mecânica é realizada em algumas regiões do Brasil, mas se restringe quase que exclusivamente a reciclagem de material limpo. Como parte das espumas de PS pós-consumo coletadas estão contaminadas, principalmente por resíduos de alimentos e bebidas, grande parte do material coletado não é usado na reciclagem mecânica convencional. Outra possibilidade para a reciclagem das espumas semirrígidas de poliestireno é a adição do material dissolvido em estireno ao reator no processo de polimerização, método conhecido como reciclagem *in situ*. Este tipo de reciclagem também necessita que o material esteja isento de contaminantes, e em geral com a quantidade máxima de 20% em relação ao estireno.

Um terceiro tipo de reciclagem das espumas de PS, investigada neste trabalho, é a dissolução em solventes. Esta técnica reduz significativamente o volume das espumas semirrígidas de PS, e possibilita a filtração da solução, facilitando o processo de limpeza dos materiais coletados. Tanto os compostos insolúveis no solvente, que são retirados por filtração, quanto outros compostos solúveis, como gorduras ou sangue, podem ser removidos do polímero. Há na literatura relatos de diferentes solventes utilizados na dissolução das espumas semirrígidas de PS, a maioria solventes orgânicos que apresentam elevada toxicidade, como tolueno, benzeno, clorofórmio, xileno, entre outros. Na reciclagem por meio da dissolução são possíveis diferentes processos subsequentes para a separação do polímero e do solvente.

Um dos métodos de separação é a precipitação do polímero em solução na presença de um antissolvente (substância que não dissolve o

polímero, mas é miscível no solvente). Na literatura são relatadas diferentes combinações de solvente/antissolvente para a reciclagem do poliestireno, tais como: benzeno/metanol, benzeno/hexano, ciclohexano/metanol, butil-acetato/metanol, butil-acetato/acetona. Neste trabalho propôs-se o uso de um solvente e um antissolvente de origem renovável, sendo utilizado o limoneno como solvente e o etanol anidro como antissolvente.

O uso do d-limoneno como solvente, apesar de tecnicamente e ambientalmente ser favorável, tem sido desestimulado pela alta nos preços desse solvente nos últimos anos. Uma alternativa é o uso do acetato de etila, que apresenta preços mais baixos, alta disponibilidade no mercado e uma significativa redução na temperatura de saturação, quando comparada com o d-limoneno (77°C contra 176°C, respectivamente). Esta redução na temperatura de saturação privilegia o uso de processos de evaporação. Na literatura sobre reciclagem por dissolução, são descritos processos de evaporação do solvente por destilação simples, destilação à vácuo e em secador de tambor.

Neste trabalho foram propostos dois métodos para a evaporação do solvente: evaporação por contato direto com água aquecida, em evaporador tubular, e evaporação durante o processo de extrusão do polímero. Não foi encontrado na literatura descrição de procedimentos similares adotados para a evaporação do solvente nos processos de reciclagem de polímeros por meio da dissolução, o que corrobora o caráter inédito do trabalho.

A seguir apresenta-se os objetivos deste trabalho.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar a qualidade do poliestireno após a reciclagem por processo de dissolução em solventes orgânicos seguido de diferentes métodos para a separação do polímero/solvente.

Os objetivos específicos são:

- a) Investigar a viabilidade técnica do uso da dissolução do poliestireno como alternativa para a reciclagem de material proveniente da coleta seletiva;
- b) Avaliar o uso de solvente e antissolvente de origem renovável no processo de reciclagem por meio da dissolução-precipitação;
- c) Desenvolver métodos pioneiros para a evaporação do solvente no processo de reciclagem do poliestireno por meio da dissolução;
- d) Avaliar possíveis degradações no polímero durante os processos de reciclagem, investigando o efeito do processamento na qualidade do polímero reciclado;
- e) Comparar os métodos de reciclagem propostos em relação a qualidade do material reciclado e aos aspectos relacionados ao processamento.

Na sequência apresenta-se a revisão bibliográfica utilizada neste trabalho.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir são apresentadas informações sobre a reciclagem de embalagens no Brasil.

3.1. RECICLAGEM DE EMBALAGENS NO BRASIL

Em 2010 foi instituída no Brasil a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), visando a redução, o reuso, a reciclagem e o reaproveitamento dos resíduos sólidos gerados no país. Segundo a legislação brasileira, reciclagem é o processo de transformação dos resíduos sólidos que envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos (BRASIL, 2010).

Em torno de 65% dos municípios brasileiros responderam ter algum sistema de coleta seletiva, mas segundo levantamento da organização Compromisso Empresarial para a Reciclagem somente 18% dos municípios brasileiros possuem efetivamente um sistema de coleta seletiva, com cerca de 15% da população brasileira com acesso a programas municipais de coleta seletiva (ABRELPE, 2015; CEMPRE, 2016). Segundo pesquisa realizada por uma grande empresa do setor de embalagens, apenas 7% dos brasileiros sabem que as espumas semirrígidas de poliestireno são recicláveis (GAZETA DO POVO, 2010).

Dentre os vários conceitos introduzidos na legislação ambiental pela Política Nacional de Resíduos Sólidos está a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos, a logística reversa e o acordo setorial. A logística reversa é definida como um "instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada" (BRASIL, 2010).

O Acordo Setorial para Implantação do Sistema de Logística Reversa de Embalagens em Geral foi assinado em novembro de 2015 e tem como objetivo garantir a destinação final ambientalmente adequada das embalagens. As embalagens, objeto do acordo setorial, podem ser compostas de papel e papelão, plástico, alumínio, aço, vidro, ou ainda

pela combinação destes materiais. Por meio deste acordo fabricantes, importadores, comerciantes e distribuidores de embalagens e de produtos comercializados em embalagens se comprometem a trabalhar de forma conjunta para garantir a destinação final ambientalmente correta das embalagens que colocam no mercado. O acordo prevê que até novembro de 2018 o Sistema de Logística Reversa de Embalagens deverá contabilizar pelo menos 50% do volume recolhido por cada um dos integrantes do sistema de logística reversa, além de contabilizar o volume em peso dos materiais das embalagens, colocadas no mercado pelas empresas (BRASIL, 2015).

3.1.1. Tipos de reciclagem

A reciclagem pode ser classificada em três tipos:

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 (SCHLISCHTING, 2003; OLIVEIRA, 2006; GRACH, 2006; CITADIN, 2007; CELLA, 2012).

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 (SCHLISCHTING, 2003; OLIVEIRA, 2006; GRACH, 2006; CITADIN, 2007; CELLA, 2012).

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 (SCHLISCHTING, 2003; OLIVEIRA, 2006; GRACH, 2006; CITADIN, 2007; CELLA, 2012).

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 (ABNT, 2010).

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. Por meio 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).

3.1.2. Métodos de reciclagem

Entre os métodos de processamento para a reciclagem de polímeros, o mais conhecido é denominado reciclagem mecânica. É 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.

Além da reciclagem mecânica, podem ser citados os seguintes métodos de processamento para a reciclagem de polímeros (SCHLISCHTING, 2003; KAMPOURIS; PAPASPYRIDES; LEKAKOU, 1987):

- a) degradação térmica,
- b) degradação termo-oxidativa,
- c) hidrogenação,
- d) solvólise,
- e) dissolução em solventes.

Neste trabalho é discutido o método de reciclagem por dissolução em solventes, procedido por diferentes métodos para a separação do polímero/solvente. A seguir são apresentadas informações sobre o polímero investigado neste trabalho, o poliestireno.

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).

Na Tabela 1 apresentam-se dados físico-químicos para o PS e na Figura 1 é apresentada a fórmula estrutural do poliestireno (monômeros de estireno em cadeia).

Existem alguns tipos de PS, dentre estes se destacam, o poliestireno de propósito geral (GPPS), o poliestireno orientado (OPS), as espumas semirrígidas 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.

Tabela 1: Propriedades do poliestireno.

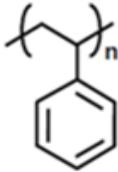
Propriedade	Valor	Unidade	Ref.
Massa específica	1,040 – 1,065	kg/m ³	¹
Temperatura de transição vítrea	80 – 100	°C	^{1,2}
Temperatura de fusão	240	°C	¹
Temperatura de auto-ignição	490	°C	³
Calor específico (C _p)			
0° C	1,185 – 1,139	kJ/kg.K	¹
50 °C	1,256 – 1,394	kJ/kg.K	¹
100 °C	1,838 – 1,821	kJ/kg.K	¹
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; Immergut; Grulke (1999).

²Fried (1995).

³Wilks (2001).

Figura 1: Fórmula estrutural do poliestireno.



Fonte: O autor (2017).

3.2.1. Poliestireno de propósito geral

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). Muitas vezes são adicionados ao GPPS aditivos plastificantes, que provém elasticidade ao material, melhorando o processamento e a performance do polímero (WORZAKOWSKA, 2015).

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 semirrígidas de poliestireno

As espumas semirrígidas 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) (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, 2001). Na Tabela 2 são apresentadas propriedades físico-químicas das espumas semirrígidas de poliestireno disponíveis comercialmente. Na sequência são apresentadas informações sobre os dois tipos de espumas semirrígidas de poliestireno.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do EPS e XPS.

Propriedade	EPS	XPS	Ref.
Massa específica (kg/m ³)	10 - 35	25 - 45	1
Resistência à difusão de vapor de água	20 - 100	80 - 200	1
Condutividade térmica (W/m.°C)**	0,035	0,029	2
Calor de combustão (kJ/kg.K)	1,5	1,5	1

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

Fontes: ¹Winterling; Sonntag (2011)

² Lee; Park; Ramesh (2007).

a) Poliestireno extrusado (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 massa específica 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 expansor 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 massa específica, resiste a maior força de compressão perpendicular sem perda na elasticidade e apresenta menor absorção de água (WINTERLING; SONNTAG, 2011).

b) Poliestireno expansível (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, 2016; 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, 2016). O aditivo mais utilizado para dar esta característica é o hexa-bromo-ciclododecano, 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).

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 2. A ABNT recomenda este símbolo utilizado mundialmente através da norma NBR 13.230:2008 (ABNT, 2008).

Figura 2: Símbolo de reciclagem do PS e derivados.



Fonte: ABRE (2016).

3.2.3. Copolímeros

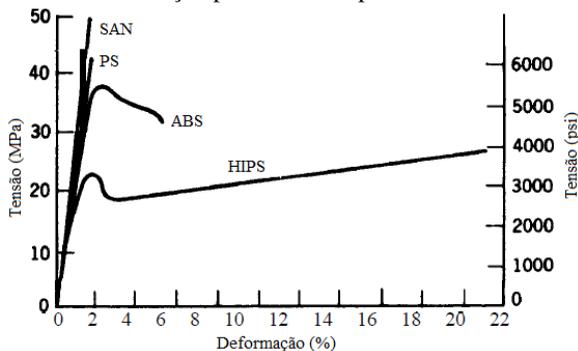
Há diversos copolímeros utilizados atualmente, destacando-se o HIPS (poliestireno de alto impacto), o ABS (poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)), o SAN (poli(acrilonitrila-estireno)) e o elastômero SBR (poli(butadieno-estireno)) (WILKS, 2001; ULRICH, 1982). Na Tabela 3 é apresentado um comparativo de propriedades do poliestireno (GPPS) e seus principais copolímeros: HIPS e ABS. Na Figura 3 é mostrada 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.

Tabela 3: 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

Fonte: Fried (1995).

Figura 3: Curva tensão-deformação para o PS e copolímeros.



Fonte: Brandrup; Immergut; Grulke (1999).

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; DOMINGUES JÚNIOR; RIEGEL, 2012). 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 SEMIRRÍGIDAS 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). Porém podem causar considerável impacto ambiental se não forem recicladas ou reaproveitadas, principalmente por ocuparem muito volume (devido a sua baixa massa específica), 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).

Existem métodos de reciclagem e reaproveitamento de EPS e XPS desenvolvidos e em prática na atualidade. Estudos conduzidos por Schlischtung (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. A empresa catarinense Termotécnica, líder nacional na produção de EPS, desenvolveu rotas para a reciclagem mecânica e a reciclagem química do produto. Na reciclagem mecânica, o material coletado é empregado juntamente com o EPS virgem para compor produtos acabados, tais como rodapés e perfis de “madeira plástica”, vasos, solados de calçados, entre outros. A reciclagem química utilizada pela empresa consiste no uso de um percentual de EPS pós-consumo em

substituição ao estireno durante a polimerização. Além das rotas de reciclagem, a empresa promove também o reuso do EPS, agregando-o a blocos e peças para construção civil (TERMOTÉCNICA, 2016). Também podem ser usados como substrato para drenagem e para o melhoramento de solo devido à aeração promovida pelo material (SCHMIDT et al., 2011).

Atualmente o método mais comum em prática para reduzir o volume das espumas semirrígidas de PS é a compactação mecânica com sistema de aquecimento, e comercialmente estão disponíveis equipamentos para esta finalidade. Entretanto estes equipamentos necessitam que o material esteja isento de contaminantes antes da compactação, não sendo recomendado para reciclagem de resíduos contaminados por alimentos e bebidas. O uso da temperatura também degrada a massa molar do polímero, que reduz a qualidade do PS reciclado. A reciclagem pelo método de dissolução tem sido reportada como sendo tolerante a alguns contaminantes porque muitos dos compostos são insolúveis no solvente que dissolve o poliestireno e pode ser removido por uma filtração simples após a dissolução do solvente. O método de dissolução em solventes é promissor para aprimorar a qualidade do PS reciclado porque praticamente não há degradação térmica no processo de reciclagem (NOGUCHI et al., 1998a; HEARON et al. 2014; HATTORI et al., 2008).

No Japão a empresa Sony manteve por 10 anos, entre 1994 e 2004 (HEARON et al., 2014) um projeto de reciclagem de poliestireno expansível, chamado *Orange R-Net*, que reciclava espumas de poliestireno pela dissolução em d-limoneno. Após a dissolução, a solução passava por um processo de evaporação a vácuo do d-limoneno. A planta piloto operava com material coletado na região metropolitana de Tóquio. Pelo menos 200 toneladas de EPS foram recicladas pelo projeto, que reciclava cerca de 2 toneladas de EPS por mês (NOGUCHI et al., 1998b; SONY, 2003). São apresentadas mais informações técnicas sobre este projeto no decorrer desta revisão bibliográfica.

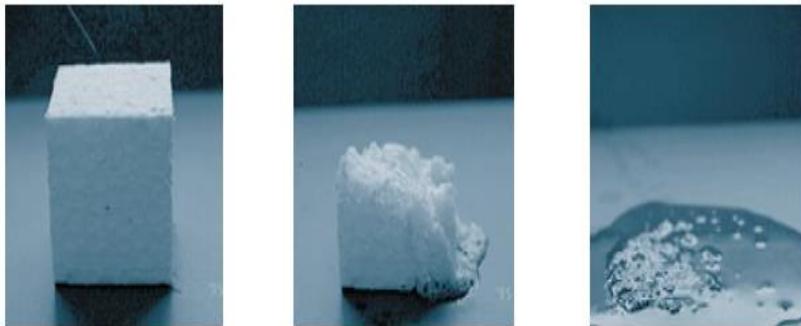
3.4. DISSOLUÇÃO DE POLÍMEROS

Na Figura 4 é mostrada uma amostra de EPS sendo dissolvido por d-limoneno, em diferentes tempos (0, 30 e 180 segundos) (SONY, 2003). A dissolução de um polímero em um solvente é um processo físico

reversível, que não altera a estrutura química na cadeia polimérica e envolve dois processos de transporte, a difusão do solvente e o desemaranhamento da cadeia polimérica. Quando o polímero sólido entra em contato com um solvente termodinamicamente compatível, o solvente tende a inchar através da difusão das moléculas do solvente para dentro do polímero, formando um gel inchado, apresentando-se em um estado denominado borrachoso (*rubbery*). Em seguida, a entrada de mais solvente leva a desintegração do gel inchado, com a consequente formação de uma solução onde as moléculas poliméricas encontram-se solvatadas. Na Figura 5 é apresentado o desenho esquemático da difusão do solvente e dissolução do polímero e a representação do desemaranhamento das cadeias durante a dissolução (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006; CANEVAROLO JÚNIOR, 2007; MILLER-CHOU; KOENIG., 2003).

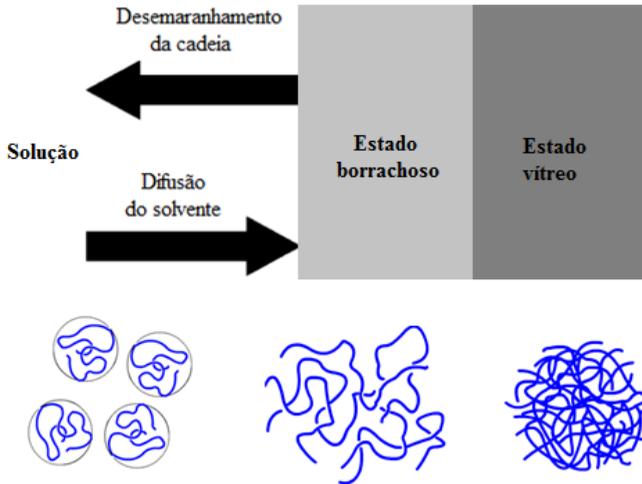
Diversos fatores, como o transporte dos resíduos, perda de solvente e a energia necessária para a evaporação do solvente devem ser levados em consideração para a operação otimizada do processo de reciclagem pela dissolução em solventes orgânicos (KAMPOURIS; PAPASPYRIDES; LEKAKOU, 1987).

Figura 4: Poliestireno expansível (EPS) dissolvido por d-limoneno.



Fonte: Sony (2003).

Figura 5: Esquema da difusão do solvente e dissolução do polímero e representação das cadeias poliméricas.



Fonte: Adaptado de Miller-Chou; Koenig (2003).

3.4.1. Reciclagem de poliestireno por dissolução

O poliestireno é dissolvido em uma grande variedade de solventes orgânicos (BERINS, 2002). A reciclagem do poliestireno por meio da 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. 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).

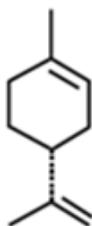
Neste trabalho é proposto a dissolução de PS em dois solventes: d-limoneno e acetato de etila. Estes solventes foram escolhidos por apresentarem uma baixa toxicidade e por serem de origem renovável.

3.4.1.1. Limoneno

Atualmente a maior parte do *d*-limoneno disponível no mercado é obtido do óleo da casca da laranja (GARCIA et al., 2009a). É considerado um recurso renovável, sendo um subproduto do processamento industrial do suco de laranja. O Brasil é o maior exportador de suco de laranja, sendo responsável por 85% da exportação mundial em 2010 (CITRUSBR, 2016). O extrato obtido pela destilação a vácuo e baixa temperatura do subproduto oleoso do processamento do suco de laranja é chamado comercialmente no Brasil de terpenos de laranja (CELLA, 2012).

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). Na Figura 6 é apresentada a fórmula estrutural do *d*-limoneno. O limoneno é extraído principalmente das cascas de frutas cítricas, sendo o principal componente do óleo essencial da casca (NOGUCHI et al., 1998a; 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).

Figura 6: Fórmula estrutural do *d*-limoneno.



Fonte: O autor (2017).

Nos óleos essenciais de frutas cítricas, o *d*-limoneno é o componente mais expressivo, atingindo normalmente concentrações acima de 90% (SCHLISCHTING, 2008). 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 4 são apresentadas propriedades do *d*-limoneno, que é considerado um bom solvente para o PS (NOGUCHI et al., 1998a; HATTORI et al., 2008; GARCIA et al., 2009a).

Tabela 4: Propriedades do d-limoneno.

Propriedade		Valor	Unidade
Massa molar	*	136,24	g/mol
Massa específica	**	0,845	g/cm ³
Temperatura de fusão	***	-74	°C
Temperatura de ebulição	**	176	°C
Temperatura de auto-ignição	**	237	°C
Calor latente de vaporização	***	39,5	kJ/mol

Fontes: * Nist (2016).

**Floridachemical (2016).

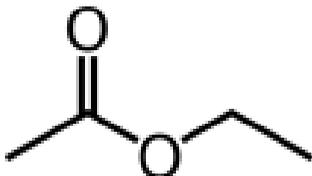
***Chemicaldictionary (2016).

3.4.1.2. Acetato de etila

O acetato de etila é normalmente sintetizado pelo processo conhecido como esterificação de Fischer, que consiste na reação do etanol com ácido acético, na presença de ácido forte (geralmente ácido sulfúrico). É considerado um solvente de baixo custo e baixo impacto ambiental (notadamente quando o etanol e o ácido acético são de origem renovável). Tem sido utilizado em diversas aplicações em alimentos, medicamentos e produtos químicos (AURAS; HARTE; SELK, 2006; GARRETT, 2016). Na Figura 7 é apresentada a fórmula estrutural do

acetato de etila e na Tabela 5 apresentam-se algumas de suas propriedades físico-químicas.

Figura 7: Fórmula estrutural do acetato de etila.



Fonte: O autor (2017).

Tabela 5: Propriedades do acetato de etila.

Propriedade	Valor	Unidade
Massa molar	88,1	g/mol
Massa específica (25°C)	0,902	g/cm ³
Temperatura de fusão	-83,1	°C
Temperatura de ebulição	77,1	°C
Temperatura de auto-ignição	420	°C
Calor latente de vaporização	35	kJ/mol

Fonte: Nist (2017).

3.4.2. Parâmetro de solubilidade

O primeiro modelo teórico-experimental para determinação da solubilidade de polímeros foi proposto por Hildebrand e Scott, no ano de 1949. Hansen, em 1967, aprimorou o modelo anterior e propôs o parâmetro de solubilidade (δ) como sendo o somatório das várias forças presentes na molécula, tendo, portanto, contribuições relativas às forças de dispersão (δ_D), às forças de pontes de hidrogênio (δ_H) e das interações dipolo-dipolo (δ_P). Como cada uma das contribuições é representada por um vetor, seu somatório é igual a diagonal de um paralelepípedo, conforme apresentado na Equação (1) (HANSEN, 1967; CANEVAROLO JÚNIOR, 2006).

$$\delta^2 = (\delta_D)^2 + (\delta_P)^2 + (\delta_H)^2 \quad (1)$$

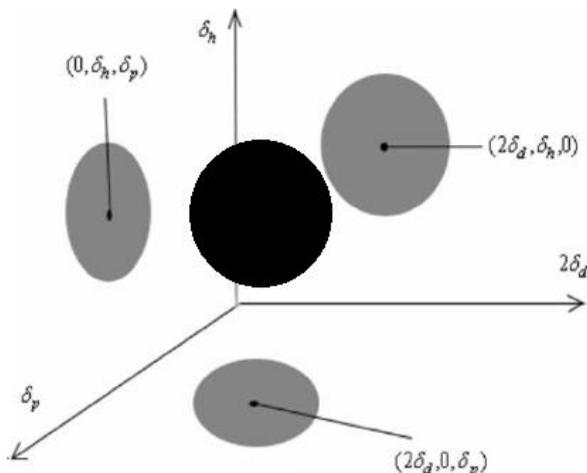
As propriedades de solubilidade podem ser visualizadas pelos parâmetros de solubilidade de Hansen em um sistema de coordenadas tridimensional, com os eixos δ_D , δ_P e δ_H . As coordenadas do soluto (polímero) são o centro de uma esfera (esferoide) e o raio da esfera (R_0) indica a diferença máxima de afinidade tolerável para uma dissolução completa. Uma condição estabelecida empiricamente foi que a unidade ao longo do eixo δ_D seja duas vezes maior que a dos outros eixos. Bons solventes estão dentro da esfera, e solventes ruins estão fora. Na Figura 8, apresentada a seguir, consta a representação da esfera de solubilidade em um sistema tridimensional com base nos parâmetros de Hansen. As propriedades de solubilidade podem também ser representadas em gráficos em duas dimensões, utilizando dois dos três parâmetros de solubilidade de Hansen. Os três possíveis gráficos em duas dimensões estão destacados na figura (HANSEN, 1967; HANSEN, 2007; MILLER-CHOU; KOENIG, 2003; CANEVAROLO JÚNIOR, 2006).

Quanto menor a diferença dos contributos de energias coesivas entre o polímero e o solvente, R_a , maior será a solubilidade, conforme apresentado na Equação (2). Para definir uma relação do quão solúvel um polímero é em um solvente, Hansen propôs o conceito de diferença relativa de energia (RED, do inglês *Relative Energy Difference*), mostrado na Equação (3).

$$R_a^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 \pm (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (2)$$

$$RED = R_a/R_o \quad (3)$$

Figura 8: Esfera de solubilidade de Hansen.



Fonte: Adaptado de Gharagheizi; Sattari; Angaji (2006).

Na Tabela 6 apresentam-se os valores de Ra e RED para espumas semirrígidas de poliestireno em diferentes solventes publicados por Garcia et al. (2009a).

Tabela 6: Valores de Ra e RED para avaliação da solubilidade de XPS.

Solvente	Ra	RED
Nitrobenzeno	3,83	0,30
Clorofórmio	7,63	0,60
Tolueno	8,26	0,65
Benzeno	8,52	0,67
Xileno	8,57	0,67
THF	9,73	0,77
p-cimeno	11,73	0,92
d-limoneno	12,04	0,95
Água	41,11	3,24

Fonte: Garcia et al. (2009a).

3.4.3. Reologia das soluções poliméricas

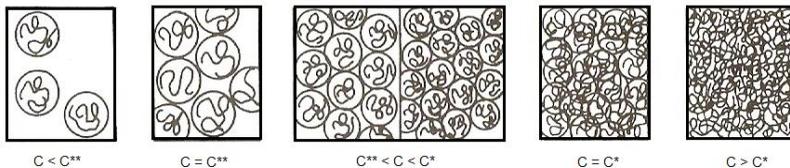
A viscosidade de um fluido newtoniano pode ser descrita pela lei de Newton, que determina que a deformação de um fluido cresce contínua e linearmente, qualquer que seja a tensão aplicada. A definição newtoniana clássica para a viscosidade é apresentada na equação (4), sendo η a viscosidade absoluta, τ a tensão de cisalhamento (razão entre a força aplicada e a área cisalhada) e a taxa de deformação (MELLO et al., 2006; FRIED, 1995).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (4)$$

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).

O estudo reológico possibilita a determinação de duas regiões de concentração críticas, c^* e c^{**} . Para soluções muito diluídas, as cadeias de polímeros estão amplamente separadas e não se sobrepõem, como mostrado na Figura 9. Em concentrações mais baixas do que c^{**} , as cadeias estão livres para se moverem individualmente, podendo ser considerado um fluido newtoniano. 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. 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 a concentração elevada a quinta potência. As concentrações críticas são caracterizadas por mudanças na linearidade do gráfico do número de viscosidade com a concentração (FRIED, 1995; MELLO et al., 2006).

Figura 9: Regimes de concentração de uma solução polimérica.



Fonte: Fried (1995).

As concentrações críticas obtidas a partir dos dados do estudo de Cella (2012) para amostras de poliestireno expansível (EPS) dissolvidas em d-limoneno estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores das concentrações críticas para duas amostras de EPS.

Amostra	c^{**} (g/mL)	c^* (g/mL)
1	0,11	0,27
2	0,13	0,26

Fonte: Adaptado de Cella (2012).

3.4.4. Solubilidade

A dissolução do poliestireno em d-limoneno tem sido estudada por diferentes autores e é notável a discrepância nos valores de solubilidade apresentados. Enquanto Gutiérrez et al. (2013) e Garcia et al. (2009a) mencionam valores em torno de 24% (em massa), para a dissolução do poliestireno em limoneno a 25°C, Noguchi et al. (1998) mencionam concentrações de 40% (em massa) nas mesmas condições, similar ao que foi publicado por Cella (2012), onde foram relatadas concentrações de PS superiores a 40% (em massa), em um estudo sobre a reologia das soluções poliméricas em d-limoneno, também a 25 °C. No trabalho, Cella (2012) encontrou valores de concentração crítica c^* (em torno de 24% em massa) similares aos valores de solubilidade apresentados por alguns autores.

A discrepância nos valores de solubilidade apresentados na literatura indica a influência da metodologia de avaliação da solubilidade.

3.4.5. Influência da temperatura na solubilidade

De uma maneira geral o aumento na temperatura produz um aumento na solubilidade das soluções poliméricas. Na Tabela 8 é apresentado um comparativo entre diferentes dados de solubilidade do PS em d-limoneno publicados na literatura, em diferentes temperaturas. Gutiérrez et al. (2013) avaliou a influência da temperatura na solubilidade de PS (massa molar de 280.000) em diferentes terpenos, conforme apresentado na Figura 10.

Tabela 8: Comparação entre os dados de solubilidade do PS em d-limoneno citados na literatura.

Temperatura	25 °C ^a	25 °C ^b	50 °C ^b	50 °C ^c	50 °C ^d
Solubilidade (g/mL)	0,25	0,26	0,65	1,53–1,61	1,07

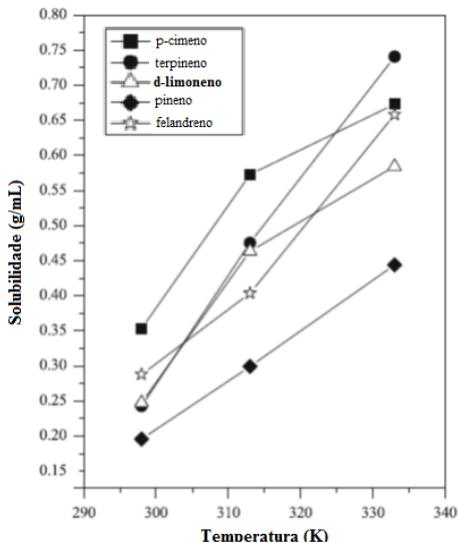
Fontes: ^a Gutiérrez et al. (2013).

^b Garcia et al. (2009a).

^c Hattori et al. (2010).

^d Hattori et al. (2008).

Figura 10: Solubilidade de PS em terpenos, em diferentes temperaturas.



Fonte: Adaptado de Gutiérrez et al. (2013).

3.4.6. Influência da temperatura na degradação da massa molar

Garcia et al. (2009a) avaliou experimentalmente a solubilidade de XPS dissolvido em d-limoneno a 25°C e a 60°C e encontrou valores de 0,26 g/mL e 0,75 g/mL, respectivamente. Na Tabela 9 são mostrados os resultados de polidispersidade e massa molar média para soluções poliméricas dissolvidas em diferentes temperaturas. O autor afirma que temperaturas de dissolução superiores a 60°C não são interessantes, pois ocasionam a degradação das cadeias poliméricas. No processo de destilação a vácuo o autor relatou uma branda coloração no solvente devido aos pigmentos presentes no XPS.

Tabela 9: Amostras de PS dissolvido em d-limoneno em diferentes temperaturas.

25 °C		40 °C		60 °C	
M _n	P	M _n	P	M _n	P
54.129	1,76	50.010	1,82	50.021	1,81

Fonte: Garcia et al. (2009a).

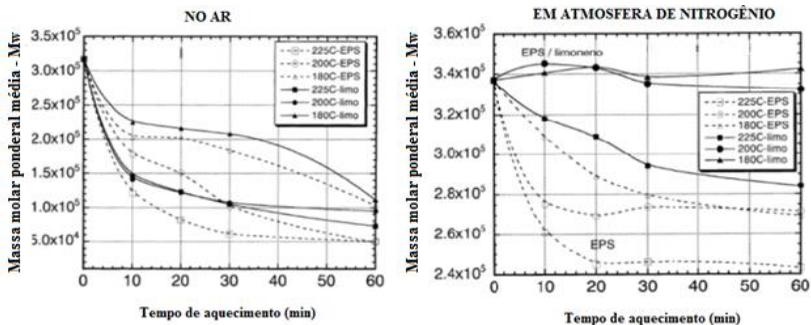
O efeito da temperatura na degradação da massa molar do PS reciclado durante a evaporação do solvente foi investigado por Noguchi et al. (1998a). Soluções de EPS dissolvido em limoneno (30% em massa de solvente) e amostras de EPS puro foram aquecidas a 180, 200 e 225 °C por 60 minutos em dois ambientes distintos, em presença de ar ou de nitrogênio. Os resultados estão apresentados na Figura 11. No ar a massa molar de ambas as amostras reduziu com o tempo de aquecimento devido a decomposição oxidativa, mas as amostras contendo limoneno tiveram uma menor redução na massa molar. Em atmosfera de nitrogênio (teor de oxigênio de 120 ppm) praticamente não houve degradação da massa molar na amostra contendo limoneno e processada a 200 °C. O pequeno aumento na massa molar observado é devido a evaporação da fração do poliestireno de baixa massa molar. Nas mesmas condições de aquecimento, as amostras de EPS puro tiveram uma degradação de cerca de 20% na massa molar após 60 minutos.

Na Figura 12 é mostrado o gráfico da massa molar do PS reciclado em função do tempo de aquecimento, em soluções de limoneno e de tolueno, ambas em atmosfera de nitrogênio a 200 °C. A amostra contendo tolueno apresentou uma redução de cerca de 10% na massa molar,

enquanto na amostra com limoneno praticamente não houve alteração, sugerindo uma ação antioxidante do limoneno no poliestireno (NOGUCHI et al., 1998a).

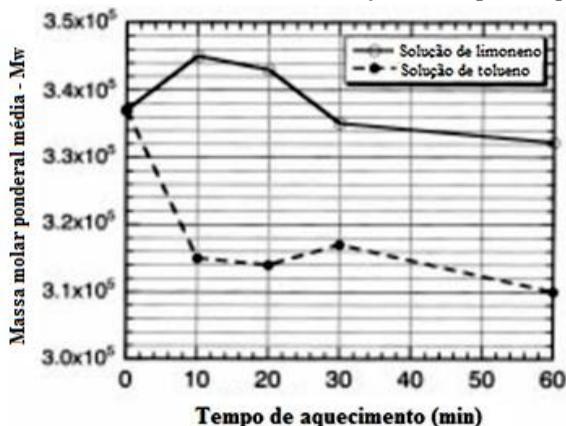
Noguchi et al. (1999) comparou a degradação da massa molar de polímeros em diferentes processos de reciclagem de EPS, processo de reciclagem mecânica, com uso de compactação térmica do material e a reciclagem por dissolução em d-limoneno. Em uma das amostras de EPS recicladas por dissolução o processo de reciclagem do mesmo material foi repetido por cinco vezes. Na comparação entre as amostras que foram recicladas por uma vez, a dissolução em limoneno praticamente não alterou a massa molar, enquanto a compactação térmica reduziu em cerca de 35% a massa molar média. Mesmo na amostra que foi reciclada por 5 vezes por dissolução em d-limoneno a redução foi muito inferior, de cerca de 12%. O gráfico da Figura 13 mostra os resultados da comparação realizada. Hattori et al. (2010) relata na reciclagem de soluções de PS dissolvido em d-limoneno uma redução de 8% na massa molar do PS.

Figura 11: Efeito do tempo de aquecimento na massa molar do PS reciclado.



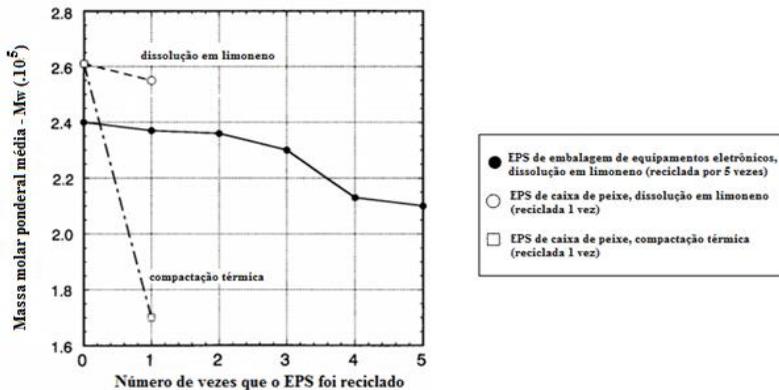
Fonte: Noguchi et al. (1998a).

Figura 12: Massa molar do PS reciclado em função do tempo de aquecimento.



Fonte: Adaptado de Noguchi et al. (1998a).

Figura 13: Degradação da massa molar de polímeros em processos de reciclagem de EPS.



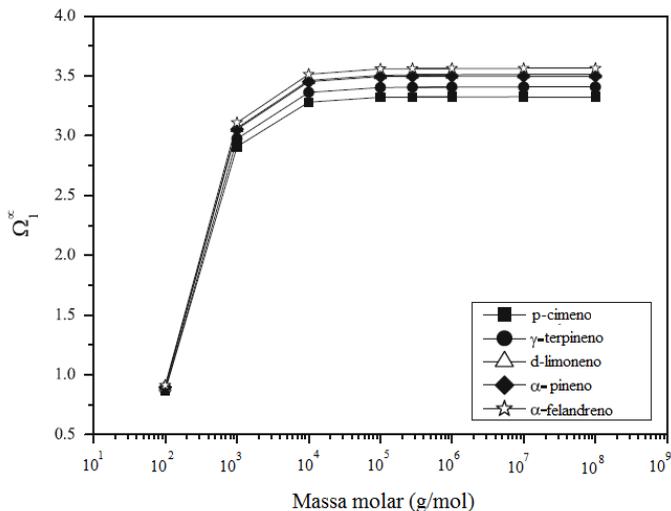
Fonte: Adaptado de Noguchi et al. (1999).

3.4.7. Influência da massa molar na solubilidade

A massa molar média de um polímero é uma propriedade intrínseca com influência nas propriedades da solução polimérica. O coeficiente de atividade em diluição infinita (Ω_1^∞) pode ser usado para

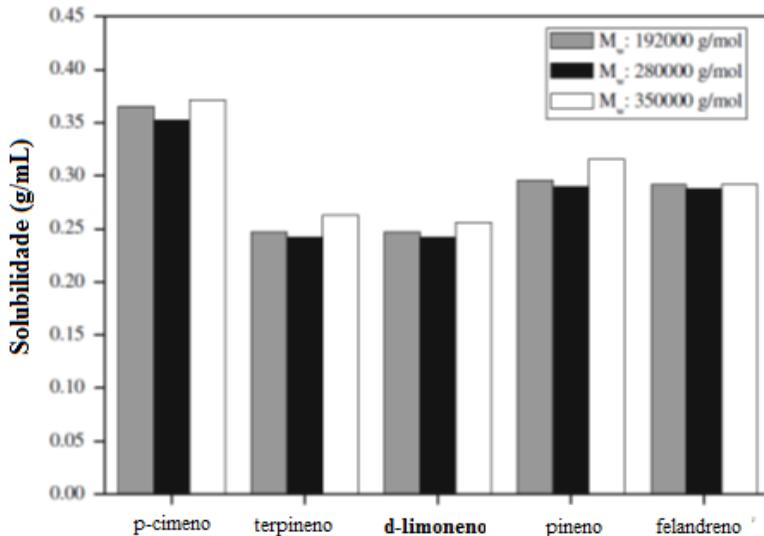
predições no equilíbrio de fases em todas concentrações de polímeros. Na Figura 14 é representada a relação entre o coeficiente de atividade em diluição infinita e a massa molar, para diferentes solventes a base de terpenos. A Figura pode ser dividida em duas regiões, a primeira de baixa massa molar (100-5.000 g/mol) onde o aumento do Ω_1^∞ é diretamente proporcional à massa molar do polímero, e uma segunda região, correspondente a massas molares mais elevadas (maior que 10.000 g/mol), onde o Ω_1^∞ fica praticamente constante. Nesta segunda região a solubilidade não reduz com o aumento da massa molar. Para avaliar a influência da massa molar do poliestireno disponível no mercado na solubilidade em alguns solventes, Gutiérrez et al. (2013) usou três amostras diferentes de PS. Normalmente a massa molar do PS em plásticos comerciais está entre 150.000 a 400.000 g/mol e no trabalho foram usadas amostras de 192.000, 280.000 e 350.000 g/mol. Na Figura 15 apresentam-se os resultados de solubilidade medidas experimentalmente para as três amostras de PS solubilizadas em terpenos. Pode ser observado que a solubilidade se mantém praticamente constante na faixa de massa molar avaliada no estudo (GUTIÉRREZ et al., 2013).

Figura 14: Coeficiente de atividade em diluição infinita em função da massa molar do PS.



Fonte: Adaptado de Gutiérrez et al. (2013).

Figura 15: Solubilidade medida para as três amostras de PS, dissolvidas em terpenos.



Fonte: Adaptado de Gutiérrez et al. (2013).

3.5. DISSOLUÇÃO-PRECIPITAÇÃO DE POLÍMEROS

A técnica de dissolução-precipitação consiste na precipitação do polímero dissolvido na presença de um antissolvente (composto que não dissolve o polímero) e tem sido reportada na literatura para a reciclagem de polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), poli(tereftalato de etila) (PET) e poliestireno (PS). Os estudos não apontam alterações significativas em propriedades do polímero reciclado, como massa molar ou propriedades mecânicas (PAPPA et al., 2001; HADI; NAJMULDEEN; AHMED, 2012).

A reciclagem de polímeros por meio da técnica de dissolução-precipitação, segundo Kampouris, Papaspyrides e Lekakou (1988) e Pappa et al. (2001), envolve os seguintes passos, apresentados em diagrama Figura 16.

- a) Trituração do material a ser reciclado e, caso seja necessário, lavagem ou algum outro método de limpeza;
- b) Adição do solvente (S) que seletivamente dissolve somente um dos polímeros em determinada condição;
- c) Filtração para remoção dos polímeros não dissolvidos;
- d) Adição de um antissolvente (AS) para precipitar o polímero dissolvido;
- e) Filtração e secagem do polímero precipitado;
- f) Separação da mistura de S/AS por destilação, para reuso.

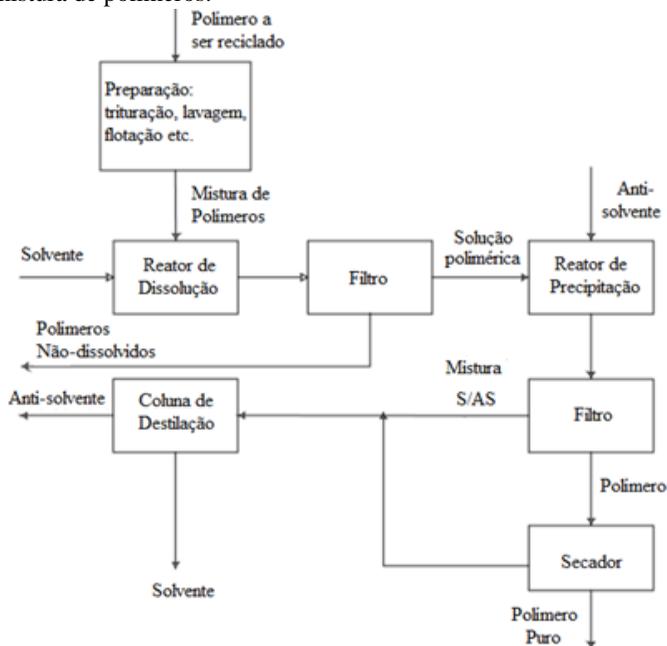
As vantagens da reciclagem de polímeros pela técnica de dissolução-precipitação são (KAMPOURIS; PAPASPYRIDES; LEKAKOU, 1988; PAPASPYRIDES; POULAKIS; VARELIDES, 1994):

- a) O volume das espumas semirrígidas é reduzido;
- b) Impurezas e aditivos podem ser removidos;
- c) Diferentes materiais podem ser separados;
- d) O polímero pode ser precipitado em determinadas formas (grânulos, pó ou fibra) para processamento posterior;
- e) Produtos de alta qualidade podem ser obtidos.

A seleção preliminar dos solventes/antissolventes, segundo Pappa et al. (2001), tem se baseado em alguns critérios técnicos, tais como:

- a) Capacidade de dissolução do solvente;
- b) Viscosidade das soluções poliméricas;
- c) Razão mínima necessária de AS/S para precipitação;
- d) Forma do polímero precipitado e o seu teor de solvente residual;
- e) Separação adequada da mistura S/AS por destilação e o consumo de energia necessário;
- f) Toxicidade da solução polimérica obtida;
- g) Custo do processamento.

Figura 16: Diagrama do método de dissolução-precipitação para a separação de uma mistura de polímeros.



Fonte: Adaptado de Pappa et al. (2001).

3.5.1. Reciclagem do poliestireno por dissolução-precipitação

Estudos de Kampouris, Papaspyrides e Lekakou (1987; 1988) avaliaram a reciclagem de espumas semirrígidas de poliestireno pelo método da dissolução-precipitação com diferentes combinações de solventes/antissolventes. Em ambos os estudos foram realizados experimentos preliminares e experimentos em larga escala.

No artigo publicado por Kampouris, Papaspyrides e Lekakou (1987), foram avaliados como solvente o benzeno, p-xileno, MEK, ciclohexano e butil-acetato e como antissolvente o metanol, n-hexano, n-heptano e acetona. O procedimento do experimento preliminar foi realizado da seguinte maneira: o PS foi inicialmente dissolvido no solvente e a solução foi adicionada vagarosamente a um reator agitado (1000 rpm) contendo o antissolvente (não foi adotado o procedimento

inverso, ou seja, adicionar o antissolvente à solução polimérica a fim de evitar a formação de aglomerados de polímero). Um dos objetivos deste experimento preliminar foi avaliar as condições para obtenção de polímeros na forma de grânulos, evitando a aglomeração do material. No procedimento experimental em larga escala, a solução polimérica foi filtrada em um filtro Seitz Merkur EF 14/2 sob pressão (0,2 – 0,3 MPa, 20°C), utilizando papel filtro com o tamanho dos poros variando de 200 a 150 µm, e foi adicionada vagarosamente em um reator com um volume inicial de antissolvente, sendo o PS precipitado em grânulos. Após a adição de toda a solução filtrada, foi mantida a agitação no reator por mais 30 minutos. A agitação foi cessada para permitir a precipitação completa. A fase não-precipitada foi substituída pelo antissolvente puro e a solução foi novamente agitada por 30 minutos. O procedimento anterior foi repetido por três vezes. Posteriormente os grânulos de polímeros foram isolados por centrifugação e secos em uma estufa de convecção forçada (5 horas a 50 °C) e as misturas solvente/antissolvente foram separadas em uma coluna de destilação.

Na Tabela 10 apresentam-se os experimentos preliminares com diferentes combinações de solventes e antissolventes. A acetona foi o único antissolvente utilizado que não se mostrou viável de ser utilizado (KAMPOURIS; PAPASPYRIDES; LEKAKOU, 1987).

Na Tabela 11 são apresentados os resultados do experimento em larga escala para três combinações de solvente/antissolvente. A concentração de PS variou de 0,25 a 0,30 kg/L, e a razão entre o volume de solvente e o de antissolvente variou de 1:4 a 1:10, excluindo o volume de AS utilizado para as lavagens. Nessas condições os autores afirmam que a formação de aglomerados durante a precipitação é evitada (KAMPOURIS; PAPASPYRIDES; LEKAKOU, 1987).

Já no artigo publicado por Kampouris, Paspaspyrides e Lekakou (1988), foram avaliados os processos de dissolução-precipitação utilizando como solventes benzeno e tolueno, e como antissolvente solução de água com goma tragacanto. Tanto o experimento preliminar (reator de 1 litro) quanto o experimento em larga escala (reator de 5 litros) tiveram o seguinte procedimento: o PS foi inicialmente dissolvido no solvente e a solução foi adicionada vagarosamente a um reator agitado (800 rpm) contendo água com goma tragacanto (antissolvente). A solução foi então aquecida para a destilação e separação em duas fases. Nos estudos preliminares, a razão entre as massas do solvente e do

antissolvente foi de 1:1, enquanto nos experimentos em larga escala a razão foi de 1:3. Depois de remover o solvente, a destilação foi encerrada e a solução dispersa foi transferida para uma centrífuga. Posteriormente o polímero foi separado, lavado com água e então seco em uma estufa de circulação forçada a 70°C por 24 horas. O produto destilado foi separado por decantação simples, devido à baixa miscibilidade entre a água e benzeno ou tolueno.

Os experimentos preliminares foram realizados até altas concentrações, como 0,40 kg/L para o benzeno e 0,50 kg/L para o tolueno. Para avaliar a forma de precipitação do polímero, um agente de dispersão foi utilizado (goma tragacanto) na concentração de 0,01 kg/L (em relação ao antissolvente). Outros agentes de dispersão foram avaliados, como gelatina (0,01 kg/L) e carboximetilcelulose (0,01 e 0,02 kg/L), mas a aglomeração do PS durante a destilação foi muito acentuada. O mesmo efeito foi observado com a goma tragacanto quando utilizadas soluções poliméricas com concentração acima de 0,40 kg/L, no sistema benzeno/água. Na Tabela 12 são apresentadas as condições de operação e os resultados dos experimentos preliminares de reciclagem por dissolução-precipitação do PS. Os resultados de recuperação do solvente e do polímero foram satisfatórios em ambos os sistemas. Contudo, o sistema tolueno/água oferece a vantagem de possibilitar concentrações de PS mais altas e ser menos volátil, tóxico e inflamável que o benzeno, apesar de exigir uma maior temperatura na destilação (KAMPOURIS; PAPASPYRIDES; LEKAKOU, 1988).

Tabela 10: Experimento preliminar com diferentes combinações de solventes e antissolventes.

Solvente	Antissolvente						Acetona
	Metanol		n-hexano		n-heptano		
	<i>c</i>	<i>R</i>	<i>c</i>	<i>R</i>	<i>c</i>	<i>R</i>	
Benzeno	0,015	1:20	0,050	1:10	0,050	1:10	NP
p-xileno	0,020	1:10			0,040	1:6	NP
MEK	0,100	1:2,5	0,040	1:10	0,040	1:10	A
Ciclohexano	0,010	1:17			0,040	1:10	NP
Butil-acetato	0,040	1:10			0,060	1:10	A

Legenda: *c* = concentração de PS (kg/L); *R* = razão solvente/antissolvente; NP = Não precipitação; A = Tendência a aglomeração.

Fonte: Kampouris; Papaspyrides; Lekakou (1987).

Tabela 11: Experimento em larga escala para três combinações de solvente/antissolvente.

	MEK/ metanol	MEK/ n-hexano	p-xileno/ n-heptano
Concentração do PS (kg/L)	0,30	0,25	0,25
Volume da solução (L)	0,20	0,08	0,08
Volume de antissolvente inicial (L)	0,8	0,8	0,6
Antissolvente para as lavagens (L)	-	2,4	1,8
Polímero recuperado (%)	~ 100	~ 100	~ 100
Solvente recuperado (%)	80	67	78
Antissolvente recuperado (%)	92	80	92

Fonte: Kampouris; Papaspyrides; Lekakou (1987).

Tabela 12: Condições de operação e resultados do experimento preliminar para o sistema benzeno/água e tolueno/água.

	Benzeno	Tolueno
Concentração do PS (kg/L)	0,40	0,50
Pressão de filtragem (MPa)		3
Temperatura de filtragem (°C)	65	75
Massa da solução dispersa	0,199	0,197
Massa de PS (kg)	0,062	0,072
Massa de Antissolvente (kg)		0,200
Agente de dispersão/concentração (kg/L)	Goma tragacanto / 0,01	
Solvente recuperado (%)	95	94
Polímero recuperado (%)	95	96

Fonte: Kampouris; Papaspyrides; Lekakou (1988).

Na Tabela 13 são apresentadas as condições de operação e os resultados dos experimentos em larga escala, utilizando o sistema tolueno/água. Praticamente todo o polímero foi recuperado, devido ao fato de não haver material aglomerado nas pás do agitador no fim do experimento, em contraste com o que ocorreu no experimento preliminar, em que aproximadamente 5% do polímero foi perdido por esta razão. O percentual de solvente recuperado também foi superior, devido a continuação da destilação até a saída de água pura no destilado. Na Figura 17 é mostrada uma fotografia dos *pellets* obtidos na reciclagem proposta, evidenciando o formato redondo dos produtos obtidos, sendo que o tamanho dos grânulos ficou entre 177 e 420 μm . Na comparação da massa molar com o polímero virgem, não foi verificada a degradação do

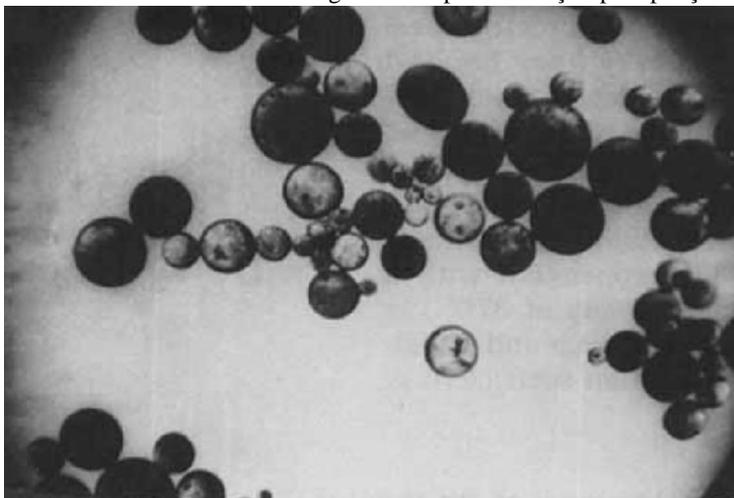
polímero reciclado (KAMPOURIS; PAPASPYRIDES; LEKAKOU, 1988).

Tabela 13: Condições de operação e resultados da reciclagem do PS utilizando o sistema tolueno/água.

Concentração do PS (kg/L)	0,50
Massa da solução dispersa (kg)	1,097
Massa de PS (kg)	0,401
Massa de antissolvente (kg)	3
Agente de dispersão/concentração (kg/L)	Goma tragacanto / 0,01
Solvente recuperado (%)	99
Polímero recuperado (%)	~100

Fonte: Kampouris; Papaspyrides; Lekakou (1988).

Figura 17: Pellets obtidos na reciclagem de PS por dissolução-precipitação.



Fonte: Kampouris; Papaspyrides; Lekakou (1988).

3.5.2. Reciclagem pelo método de dissolução-precipitação seletiva

A técnica usada para separação de diferentes tipos de polímeros é baseada na diferença de massa específica, formato, cor, propriedades físico-químicas e solubilidade e é conhecida como dissolução seletiva. Os processos baseados na solubilidade podem incluir estágios de dissolução de polímeros em um mesmo solvente a diferentes temperaturas (um

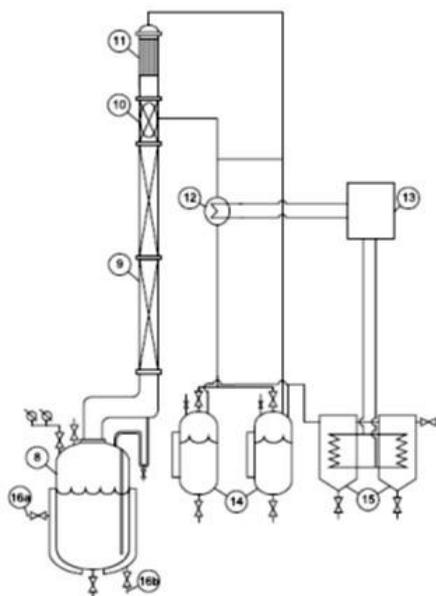
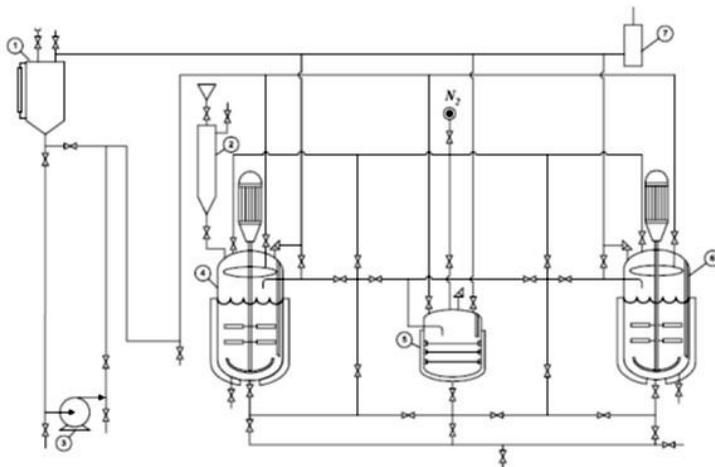
mesmo solvente pode ser usado para dissolver diferentes polímeros em diferentes temperaturas), ou em diferentes solventes, sendo cada polímero separado em cada uma das soluções (MILLER-CHOU et al., 2003).

3.5.2.1 Unidade piloto

Pappa et al. (2001) realizou experimentos em uma unidade piloto para mistura de PEBD e PP. O experimento utilizou como solvente/antissolvente a combinação xileno/propanol-1, na razão de 1:3 (S/AS), a uma temperatura de 85 °C para o PEBD e 135°C para o PP. A unidade piloto tinha capacidade para cerca de dez quilogramas de polímeros por batelada e consiste de dois reatores para dissolução e precipitação e um filtro. Os reatores são encamisados para evitar a perda de calor. A unidade inclui também um secador à vácuo para a secagem do precipitado (polímero “úmido”) (PAPPA et al., 2001). Na Figura 18 é apresentada a unidade piloto, incluindo a unidade de destilação, que tem capacidade para 150 litros por batelada. A seguir é descrito o procedimento experimental.

Uma mistura de 3 kg de PEBD e 3 kg de PP (pellets virgens) foi alimentada no primeiro reator e 30 litros de xileno foi adicionado. A solução foi aquecida por 1 hora a 85°C para garantir que todo o PEBD fosse dissolvido, e foi então filtrada para remover o PP não dissolvido. No segundo reator, o PEBD foi precipitado pela adição de 90 litros de propanol. A mistura foi filtrada novamente para o primeiro reator e 19,5 kg de precipitado (PEBD “úmido”) ficou retido no filtro. O precipitado foi então seco sob vácuo a 80°C por 6 horas. O PP não dissolvido recuperado na primeira filtração foi dissolvido em 30 litros de xileno a 135°C e foi então precipitado e seco da mesma forma que o PEBD. Para ambos os polímeros, a recuperação ficou acima de 99%. A quantidade total de solvente e antissolvente utilizada foi de 240 litros. Aproximadamente 200 litros foram provenientes das filtrações e 40 litros foram recuperados do processo de secagem. Do total de 240 litros utilizados no experimento, 236 litros foram recuperados (196 litros da solução de propanol com 90% deste composto e 40 litros de xileno com 97% deste solvente). O esquema do procedimento experimental de Pappa et al. (2001) é apresentado na Figura 19.

Figura 18: Unidade piloto de reciclagem por dissolução-precipitação.



Legenda:

1. Tanque de solvente e antissolvente (150 litros)
2. Tanque de alimentação de polímero
3. Bomba de solvente (ou antissolvente), à prova de explosão
4. Tanque de dissolução com agitador, 250 litros, encamisado
5. Filtro, encamisado, 200 litros
6. Tanque de precipitação com agitador, 250 litros, encamisado
7. Purgador de vapor
8. Refervedor, capacidade para 150 litros/batelada
9. Coluna de recheio
10. Controlador de refluxo
11. Condensador
12. Resfriador
13. Unidade de refrigeração
14. Tanques de coleta do destilado
15. Purgador de vapor (*vapor trap*)

Fonte: Adaptado de Pappa et al. (2001).

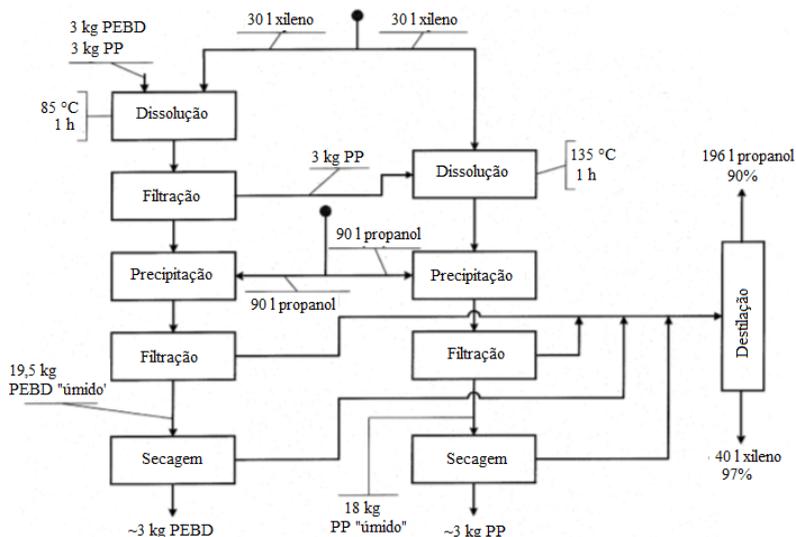
3.5.2.2 Unidade industrial

Os estudos de Pappa et al. (2001) previram o funcionamento de uma unidade industrial de reciclagem de mistura de polímeros. Segundo os autores, a unidade requer diferentes reatores para a dissolução e precipitação de cada polímero, mas somente dois filtros são necessários, um para a remoção dos polímeros não dissolvidos nos processos de dissolução e uma para a recuperação dos polímeros precipitados. É necessário um secador para cada polímero. Na **Figura 20** é apresentado o diagrama para a unidade industrial proposta, para uma mistura de três polímeros diferentes.

Os autores também fizeram uma estimativa do custo por quilograma do polímero reciclado em relação à quantidade de polímero processada. A estimativa levou em consideração o custo dos equipamentos, o investimento inicial e custos de operação. Custos de coleta, transporte e classificação primária dos resíduos poliméricos não foram incluídos na estimativa, mas os autores citam o valor de US\$ 0,20

por quilograma de material coletado. A Figura 21 apresenta os resultados da estimativa, elaborada em 2001.

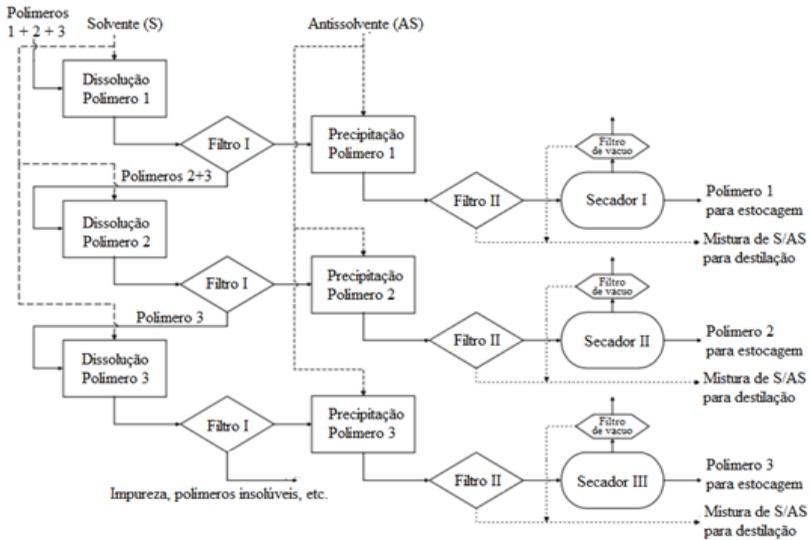
Figura 19: Procedimento experimental para separação da mistura de PEBD-PP.



Fonte: Adaptado de Pappa et al. (2001).

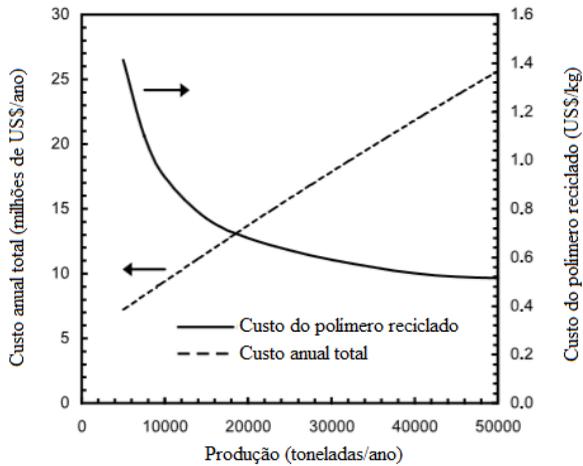
Para uma produção de 30.000 toneladas por ano o custo do polímero reciclado será de aproximadamente US\$ 0,60, e se for adicionado os US\$ 0,20 do custo de coleta e transporte, chega ao valor de US\$ 0,80 por quilograma de polímero reciclado. O custo é comparável ao custo dos polímeros virgens, que era de aproximadamente US\$ 0,70 para o PP e de US\$ 1,00 para o PEBD, em 2001. Segundo os autores, a decisão para o desenvolvimento deste processo depende de muitos fatores. Além do custo do polímero reciclado e do custo total do investimento, a capacidade de captação dos materiais a serem reciclados, os benefícios ambientais, a crescente demanda por polímeros, entre outros, são fatores que devem também ser considerados.

Figura 20: Diagrama para uma unidade industrial de reciclagem de mistura de polímeros.



Fonte: Adaptado de Pappa et al. (2001).

Figura 21: Custo do polímero reciclado para uma unidade industrial.



Fonte: Adaptado de Pappa et al. (2001).

3.6. EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE

A evaporação do solvente em soluções poliméricas e consequente separação do polímero objetivando a reciclagem pode ser alcançada por diferentes processos. Para a evaporação do solvente, Cella (2012) utilizou um secador de tambor. García et al. (2009a) e Noguchi et al. (1998b) relatam o uso de destilação a vácuo, enquanto Hattori et al. (2010) e Shikata et al. (2011) utilizam uma destilação simples para a evaporação do solvente.

A seguir são apresentadas informações relativas a processos de evaporação dos solventes utilizados neste trabalho, limoneno e acetato de etila. Enquanto que para a reciclagem do PS utilizando o limoneno como solvente é encontrada uma considerável quantidade de publicações, não foram encontradas publicações relatando o uso do acetato de etila como solvente para a reciclagem do PS.

3.6.1. Limoneno

Cella (2012) avaliou o uso de um secador de tambor para recuperação do poliestireno em solução de d-limoneno. García et al. (2009) utilizou a destilação a vácuo (pressão inferior a 1 mmHg), utilizando baixas temperaturas (inferior a 30 °C), enquanto Hattori et al. (2008) fez uso da destilação a vapor. O projeto *Orange R-Net*, que existiu em escala piloto na cidade de Tóquio, no Japão, utilizava a evaporação do limoneno em reator aquecido à vácuo. A seguir são apresentadas informações sobre este projeto, que publicou diversos estudos sobre o assunto.

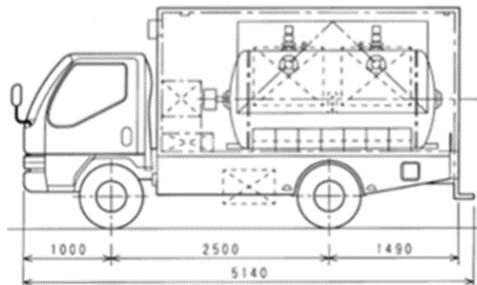
3.6.1.1. Projeto Orange R-net

No projeto denominado *Orange R-net* desenvolvido pela empresa Sony foram desenvolvidos dois tipos de equipamentos para dissolver o EPS. O primeiro consistia de um caminhão de 2 toneladas com um tanque de dissolução de 1.000 litros, apresentado na Figura 22. A figura também mostra a imagem de um material de divulgação da empresa sobre o projeto, onde é ilustrada a capacidade de transporte de EPS em um caminhão. O tanque de limoneno pode dissolver cerca de 400 kg de EPS à temperatura ambiente, com 600 kg de limoneno. Um caminhão similar

de 2 toneladas pode carregar cerca de 50 kg de EPS não dissolvido, o que aumenta a eficiência no transporte em cerca de 8 vezes em relação ao transporte convencional.

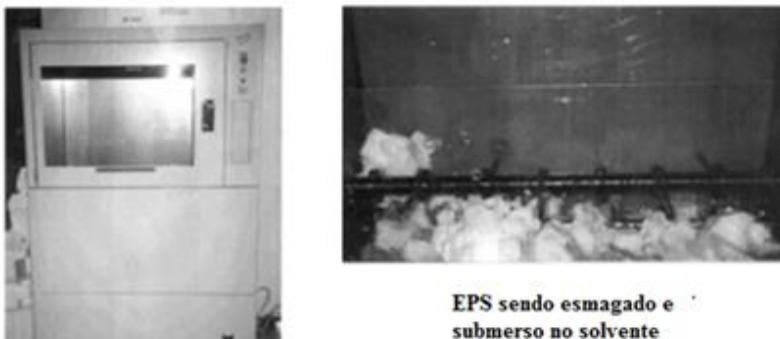
O segundo é um equipamento estático, um protótipo desenvolvido para dissolver caixas de peixe de EPS, mostrado na Figura 23. É utilizado para esmagar as caixas e dissolver o EPS, forçando a submersão em uma solução de limoneno. O tanque de dissolução tem cerca de 180 litros e pode dissolver cerca de 25 kg/h de EPS, com um consumo elétrico de cerca de 1 kW. Na Figura 24 são apresentados modelos comerciais dos equipamentos para dissolução de EPS, comercializados no início dos anos 2000 (capacidades de 30 e 50 kg de PS) (NOGUCHI et al, 1998b; SONY, 2003).

Figura 22: Esquema do caminhão utilizado para transporte e a divulgação do projeto no Japão.



Fonte: Sony (2003).

Figura 23: Protótipo do equipamento para dissolver caixas de peixe de EPS.



Fonte: Adaptado de Noguchi et al. (1998b).

Figura 24: Equipamentos comerciais para dissolver embalagens de EPS.

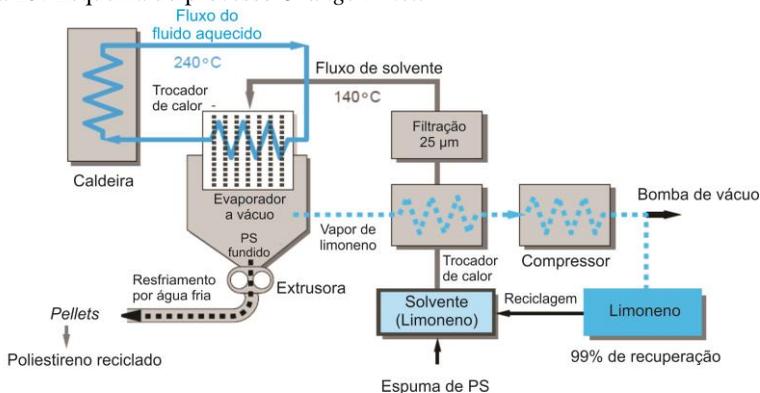


Fonte: Sony (2003).

Na Figura 25 é representado o diagrama do processo de reciclagem por dissolução em limoneno utilizado no projeto Orange R-net. A solução polimérica 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 semirrígidas. O poliestireno passa então por uma extrusora, é resfriado em um banho de água e peletizado em um granulador (linha preta pontilhada na figura). O limoneno condensado pode ser reutilizado infinitamente (SONY, 2003). Na Figura 26 é apresentada uma fotografia da planta piloto, publicada por Noguchi (1998b).

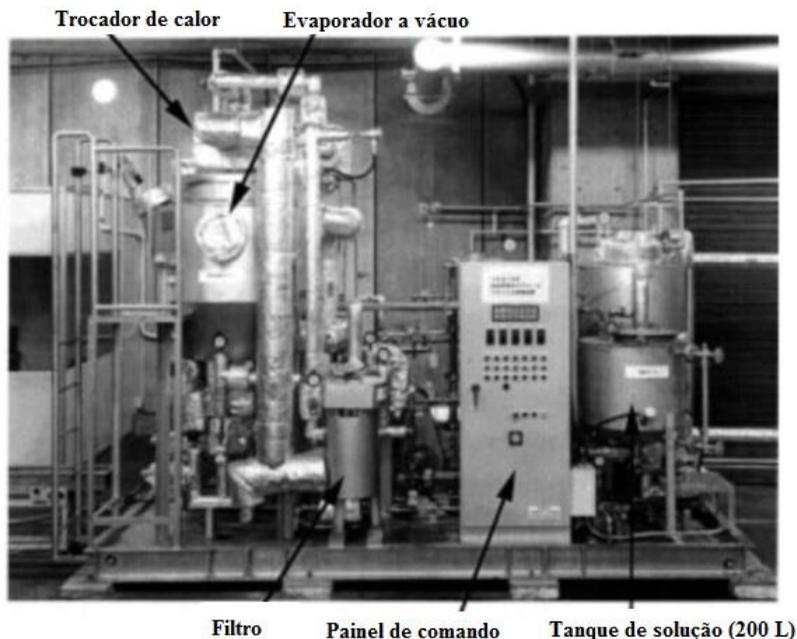
Figura 25: Esquema do processo *Orange R-net*.



Fonte: Adaptado de Sony (2003).

Uma série de experimentos foram realizados por Noguchi e colaboradores durante a vigência do projeto, apresentados a seguir. As principais informações foram retiradas de quatro publicações, assim como informações disponibilizadas pela empresa Sony (NOGUCHI et al., 1998a; NOGUCHI et al., 1998b; NOGUCHI et al., 1998c; NOGUCHI et al., 1999, SONY, 2003).

Figura 26: Fotografia do processo Orange R-net.



Fonte: Adaptado de Noguchi et al. (1998b).

3.6.1.2. Teor de limoneno residual no PS reciclado

Na Tabela 14 são apresentadas propriedades do poliestireno reciclado por 10 vezes na planta piloto, evidenciando o teor de limoneno residual. As condições de operação são uso de 250°C de temperatura de aquecimento e vácuo de 25 torr (0,033 bar) e 50 torr (0,067 bar). A distribuição de massa molar nas amostras antes e depois da reciclagem se manteve praticamente a mesma. Segundo o autor, isto ocorre pois o limoneno age como antioxidante do poliestireno (NOGUCHI et al., 1998b).

Tabela 14: Propriedades do poliestireno reciclado.

Vácuo (Torr)	Taxa de reciclagem (kg PS/h)	Massa molar média ($\times 10^4$)	Teor de limoneno residual (% em massa)
50 torr	15	22,2	0,20
50 torr	18	22,2	0,23
25 torr	17	22,2	0,09
25 torr	20	22,3	0,09

Fonte: Noguchi et al. (1998b).

3.6.1.3. Alterações no solvente durante o processo de reciclagem

Os produtos de decomposição do d-limoneno puro e do d-limoneno reciclado por 10 vezes consecutivas foi analisado e a composição foi pouco alterada. Alguns produtos de oxidação do limoneno, tais como epóxi-limoneno e produtos de decomposição do poliestireno, tais como etilbenzeno, foram observados, conforme apresentando na Tabela 15. Mesmo com estas alterações, a solubilidade do limoneno reaproveitado e a resistência térmica do PS reciclado não se altera, devido a pequena quantidade de produtos de decomposição (NOGUCHI et al., 1998b).

Tabela 15: Produtos de decomposição no limoneno reciclado.

Limoneno	Limoneno reaproveitado	Composto
93,6	92,8	d-limoneno
4,8	3,8	mirceno
0,7	0,6	pineno
0,6	0,5	Linanol
0,1	0,5	Epóxi-limoneno
0,2	1,0	Produtos da oxidação de terpenos
-	0,8	Produtos da decomposição de PS

Fonte: Noguchi et al. (1998b).

3.6.1.4. Remoção de impurezas solúveis no solvente

Para a retirada de impurezas que se dissolvem no limoneno e não são removidas por filtração, como sangue ou gordura, o projeto Orange R-net propôs o uso de filtros de terra diatomácea. A terra diatomácea deve ter misturada com a solução de PS dissolvido em *d*-limoneno. O material absorve o sangue e a gordura quando a mistura é aquecida entre 30 °C e 40 °C. Com o resfriamento e a centrifugação é possível a remoção destes compostos, tornando possível a obtenção de material reciclado de alta qualidade sem lavar as embalagens contaminadas (SONY, 2003).

3.6.1.5. Alterações nas propriedades mecânicas durante o processo de reciclagem

Noguchi et al. (1999) avaliou as propriedades mecânicas do poliestireno reciclado por dissolução em *d*-limoneno, por cinco vezes consecutivas, apresentadas na Tabela 16. Verificou que as propriedades mecânicas e resistência térmica mantiveram-se praticamente sem alteração, com exceção à pequenas alterações na resistência ao impacto e no índice de fluidez. Isto ocorre, segundo o autor, porque há somente 12% de redução da massa molar do PS, enquanto o poliestireno obtido por reciclagem mecânica convencional apresenta 35% de redução da massa molar média em um processo de reciclagem, conforme apresentado na Figura 13.

Tabela 16: Propriedades mecânica do EPS reciclado por diferentes processos.

Propriedade mecânica	Produto novo	Reciclagem com limoneno		Reciclagem mecânica (compactação térmica)
		Uma vez	Cinco vezes	Uma vez
Resistência a tração (MPa)	48,2	47,9	45,1	32
Deformação de ruptura (%)	2,2	1,9	2,5	1,3
Resistência ao impacto (J/m)	11	7	11	8
Temperatura de amolecimento (°C)	104,5	103,4	102,5	104
Índice de fluidez	4,4	5,8	10,1	16,1

Fontes: Noguchi et al. (1999); Sony (2003).

3.6.2. Acetato de etila

O elevado custo do d-limoneno no mercado atualmente tem desestimulado o seu uso. Buscou-se como alternativa o acetato de etila, que, além de ser mais barato, tem uma menor temperatura de saturação (77°C), que facilita o processo de evaporação e possibilita o uso de outros processos de reciclagem de soluções poliméricas. Não foram encontrados na literatura registros de processos de reciclagem de PS por meio da dissolução em acetato de etila.

3.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

A seguir são apresentadas informações sobre as técnicas de caracterização de polímeros utilizadas neste trabalho.

3.7.1. Cromatografia de permeação em gel

Durante o processo de polimerização, as cadeias poliméricas são obtidas com comprimentos de cadeias diferentes, variando em torno de uma média. O cálculo da massa molar média de uma amostra polimérica deve ser estatístico, pois esta apresenta necessariamente uma distribuição de valores. Pode-se obter vários tipos de massas molares médias, tais como (CANEVAROLO JÚNIOR, 2007):

- a) Massa molar numérica média (M_n): massa molar de todas as cadeias, dividido pelo número total de cadeias, isto é, uma média numérica;
- b) Massa molar ponderal média (M_w): a massa molar de cada fração contribui de maneira ponderada para o cálculo da média total, de acordo com o tamanho da cadeia;
- c) Massa molar viscosimétrica média (M_v): calculada a partir da viscosidade intrínseca, medida experimentalmente em soluções poliméricas diluídas. A viscosidade intrínseca está relacionada ao volume hidrodinâmico do soluto na solução.

A distribuição ponderal das várias massas molares é uma distribuição contínua conhecida por curva de distribuição de massa molar.

Uma maneira simples de se conhecer quão larga ou estreita é a curva de distribuição de massa molar é através da polidispersividade ou polidispersão, definida pela relação M_w/M_n (CANEVAROLO JÚNIOR, 2007).

A cromatografia por permeação de gel (GPC, do inglês *Gel Permeation Chromatography*), também conhecida por cromatografia de exclusão por tamanho é uma técnica de fracionamento das cadeias poliméricas de um polímero. Na prática, as distribuições são contínuas, mas em termos de frações são discretas. Para uma distribuição discreta se aproximar da distribuição real, é necessário o aumento do número de frações. Desta forma, quanto maior o número de frações, mais próximo se estará da realidade e melhor o fracionamento. O princípio do fracionamento consiste na separação do polímero analisado em um número muito grande de frações com diferentes massas molares. Esta separação ocorre quando uma solução do polímero é bombeada através de uma coluna recheada com um gel poroso. Este gel possui uma porosidade de dimensões conhecidas, possibilitando às cadeias poliméricas entrarem nos poros, excluindo as cadeias maiores que então contornam as partículas. Ao penetrarem nos poros, as cadeias menores percorrem um caminho maior que a cadeias maiores, causando um atraso em relação a estas. Ao final da coluna, cadeias de massa molecular maior serão eluidas primeiro, sendo seguidas pelas cadeias menores (CANEVAROLO JÚNIOR, 2007).

3.7.2. Calorimetria diferencial de varredura

A calorimetria diferencial de varredura, conhecida como DSC (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) é utilizada para determinar as mudanças de entalpia/capacidade calorífica. Sua maior aplicação consiste na identificação de mudanças nas propriedades físicas do polímero em função da temperatura. Algumas propriedades podem ser determinadas por este método, tais como: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização e temperatura de degradação ou decomposição (CHECCHINATO, 2007).

A análise térmica diferencial permite caracterizar o comportamento térmico do material, por meio da medição das variações de energia do material associada a uma alteração físico-química registrada a determinada temperatura. É a técnica na qual mede-se a

diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência em função da temperatura ou tempo, quando ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Este método consiste no aquecimento, em velocidade constante, de uma amostra juntamente com a substância termicamente inerte, registrando as diferenças de temperatura entre o padrão e a amostra em estudo, em função da temperatura. Quando ocorrem transformações endotérmicas ou exotérmicas estas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva conhecida como termograma. Neste tipo de ensaio é utilizada uma referência, material que não sofre nenhuma alteração durante o aquecimento, considerada inerte. O confronto entre a temperatura da amostra em estudo e da amostra referência permite determinar se a reação ocorreu com liberação de calor (reação exotérmica) ou, se pelo contrário, se verificou absorção de energia (reação endotérmica) (CHECCHINATO, 2007).

3.7.3. Análise dinâmico-mecânica

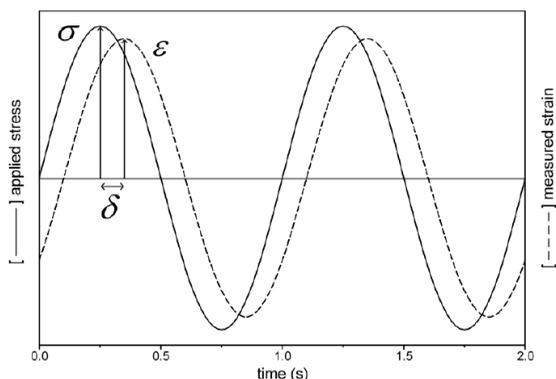
A análise dinâmico-mecânico (DMA), ou análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), possibilita a determinação de propriedades viscoelásticas de materiais. Fornece informações a respeito do módulo de elasticidade, do módulo de dissipação viscosa e do amortecimento mecânico ou atrito interno de um material, quando submetido a uma sollicitação mecânica, em função da temperatura, frequência ou tempo. A partir destas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, rigidez, módulo e amortecimento, entre outras propriedades. Uma das utilizações mais comuns da técnica é na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), que apresenta a vantagem de ser um método direto de medição, permitindo ainda determinar transições secundárias que estão relacionadas à relação de grupos ou partes de grupos laterais da cadeia polimérica, e também, a temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos. Essas temperaturas de transição podem ser definidas através de máximos nas curvas de amortecimento mecânico como uma função da temperatura (CANEVAROLO JÚNIOR, 2007; LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI JÚNIOR, 2016).

3.7.3.1. Comportamento dinâmico-mecânico

A análise dinâmico-mecânico consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura (MESQUITA, 2014; CASSU; FELISBERTI, 2005).

Todos os materiais poliméricos são viscoelásticos, ou seja, apresentam, quando deformados, um comportamento simultâneo característico dos materiais elásticos e plásticos. Ao se ensaiar um polímero solicitando-o com uma tensão cíclica, este apresentará uma deformação como resposta, atrasada (defasada) de um ângulo δ com relação a solicitação. Este atraso é resultado do tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares (acomodação molecular) associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela, ou ainda, de grupos laterais ou parte deles. Na Figura 27 é apresentado o gráfico de resposta de um corpo viscoelástico a uma solicitação cíclica (CANEVAROLO JÚNIOR, 2007).

Figura 27: Resposta de um corpo viscoelástico a uma solicitação cíclica do tipo senoidal.



Fonte: Price, 2002.

Assim, a deformação-resposta apresenta-se fora de fase com relação à solicitação aplicada. Em um ensaio onde a amostra é forçada a deformar-se ciclicamente, tem-se

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(w.t) \quad (5)$$

Onde $\varepsilon(t)$ é a deformação a um dado tempo, ε_0 é a deformação na amplitude máxima, w é a frequência de oscilação e t é o tempo. Como resposta a esta solicitação, a amostra responde também como uma tensão cíclica, podendo ser expressa por:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \text{sen}(w.t + \delta) \quad (6)$$

Onde $\sigma(t)$ é a tensão a um dado tempo, σ_0 é a tensão máxima, e δ é o ângulo de fase ou defasagem. A equação pode ser escrita como:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot [\text{sen}(w.t) \cdot \cos(\delta) + \cos(w.t) \cdot \text{sen}(\delta)] \quad (7)$$

A tensão então pode ser considerada composta por duas componentes, uma em fase com a deformação $\sigma' = \sigma_0 \cdot \text{sen}(w.t) \cdot \cos(\delta)$ e outra fora de fase $\sigma'' = \sigma_0 \cdot \cos(w.t) \cdot \text{sen}(\delta)$. Assim, pode ser calculado um módulo de elasticidade para cada caso, E' , dito em fase com a deformação, e E'' , dito fora de fase com a deformação:

$$E' = (\sigma' / \varepsilon') = (\sigma_0 / \varepsilon) \cdot \cos(\delta) \quad (8)$$

$$E'' = (\sigma'' / \varepsilon'') = (\sigma_0 / \varepsilon) \cdot \text{sen}(\delta)$$

A soma vetorial do módulo relativo à componente elástica E' , conhecido por módulo de estocagem ou armazenamento, e o módulo relativo à componente plástica E'' , conhecido por módulo de perda, fornece o módulo de elasticidade complexo do sistema E^* :

$$E^* = E' + i.E'' \quad (9)$$

Na forma escalar, pode ser expresso por:

$$E^* = [(E')^2 + (E'')^2]^{1/2} \quad (10)$$

A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) pela energia máxima estocada por ciclo (e portanto, totalmente recuperável) é dito amortecimento, atrito interno, tangente de perda $\tan(d)$. O amortecimento é um indicativo de quão longe está o comportamento do material viscoelástico do comportamento puramente elástico (CANEVAROLO JÚNIOR, 2007):

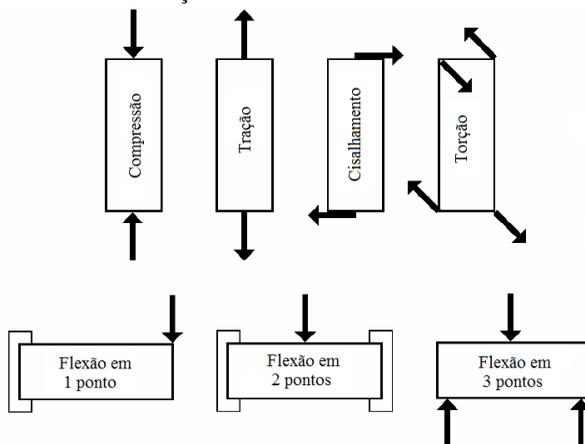
$$\tan(d) = E'' / E' \quad (11)$$

3.7.3.2. Modos de deformação

As propriedades viscoelásticas de materiais poliméricos podem ser determinadas por diferentes testes. As diferenças entre esses testes estão justamente nos modos de aplicação da tensão (ou deformação) na amostra, que depende fundamentalmente do sistema de fixação da amostra. A escolha do modo mais adequado deve se respaldar, primeiramente, na tentativa de se reproduzir em laboratório a mesma forma de sollicitação presente na situação real. Em alguns casos, devido à dificuldade de se produzir corpos de prova com a forma e o tamanho apropriados para o ensaio, pode-se alterar o modo de sollicitação. Considerando-se que essas alterações podem afetar as propriedades viscoelásticas, elas devem ser sempre indicadas com os resultados (MENDIETA-TABOADA; CARVALHO; SOBRAL, 2008).

Diferentes modos de sollicitação mecânica podem ser utilizados no equipamento de DMA, de acordo com o tipo de ensaio a ser realizado: tração, compressão, torsão, cisalhamento sanduíche (para sólidos macios), flexão em três pontos (*three-point bending*), flexão fixa em dois pontos (*double cantilever*) e flexão fixa em um ponto (*single cantilever*). (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI JÚNIOR, 2016; CANEVAROLO JÚNIOR, 2007). Na Figura 28 são ilustrados os modos de sollicitação mecânica possíveis em uma análise dinâmico-mecânica.

Figura 28: Modos de sollicitação mecânica durante a análise de DMA.

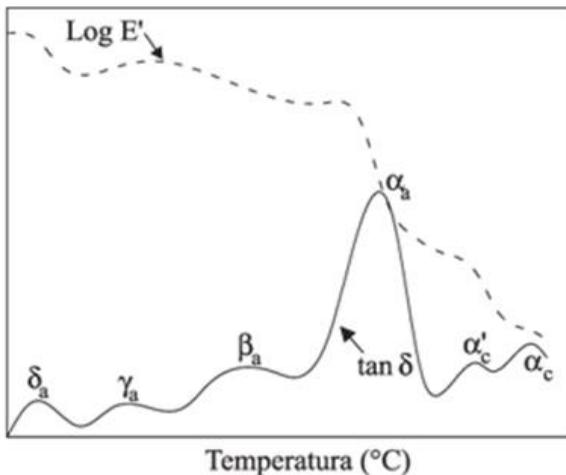


Fonte: Adaptado de Price, 2002.

3.7.3.3. Comportamento térmico dinâmico-mecânico

Na Figura 29 é apresentado genericamente o comportamento de um polímero semicristalino quando submetido a uma análise de DMA. Pode ser observado uma queda brusca do módulo de armazenamento em temperaturas definidas. Estas temperaturas definem transições que são geralmente identificadas por letras gregas, com os subíndices a se referindo a fase amorfa e c à fase cristalina. A transição α_a corresponde à temperatura de transição vítrea, T_g . As transições β_a , γ_a e δ_a correspondem a transições secundárias, normalmente relacionadas as relaxações de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica. A transição α_c corresponde à temperatura de fusão cristalina do polímero semicristalino (T_m). Em alguns casos é possível o aparecimento de outra transição em temperaturas inferiores a T_m , conhecida por α'_c . A transição β se refere à relação de segmentos de cadeia e grupos laterais da fase amorfa. A transição γ acontece em baixa temperatura, normalmente com o polímero no estado vítreo e se refere ao movimento de pequenos grupos laterais, impurezas diluentes e grupos terminais.

Figura 29: Representação gráfica do ensaio de DMA incluindo as relaxações primárias e secundárias.



Fonte: Adaptado de Canevarolo Júnior, 2007.

3.7.4. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética é composta de um vetor campo elétrico e um vetor campo magnético, mutuamente ortogonal, que se propagam em uma dada direção. A radiação eletromagnética interage com a matéria em três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento de radiação (KAWANO, 2007).

Para se obter o espectro IR são utilizados equipamentos de dois tipos: espectrofotômetro dispersivo e espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*). O espectrofotômetro dispersivo usa monocromador com rede de difração (ou prisma de NaCl, KBr ou CsI) para decompor a radiação no infravermelho. É um tipo de equipamento já em desuso, por ser lento, caro e depender de mecânica de alta precisão para a varredura do espectro. O espectrômetro FTIR é mais rápido e preciso, além de ser mais acessível. O espectrofotômetro FTIR é constituído por uma fonte de radiação, um interferômetro, compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelho. Os elementos de um espectrofotômetro FTIR variam de acordo com as regiões do infravermelho em avaliação. Os aparelhos comerciais de rotina operam, geralmente, em uma única região, e seus elementos são fixo, mas alguns espectrofotômetros utilizados em pesquisas são versáteis, possibilitando a substituição dos elementos de acordo com a região do espectro de interesse. Há espectrofotômetros que podem operar nas três regiões do infravermelho (KAWANO, 2007):

- a) Infravermelho longínquo ou afastado: comprimento de onda entre 10 e 400 cm^{-1}
- b) Infravermelho médio: comprimento de onda entre 400 e 4000 cm^{-1}
- c) Infravermelho próximo: comprimento de onda entre 4000 e 12820 cm^{-1}

No próximo capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados neste trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são apresentados os procedimentos e metodologias utilizados na realização deste trabalho. Inicialmente são apresentadas as amostras utilizadas, seguida pela metodologia para avaliação da solubilidade por meio dos parâmetros de solubilidade de Hansen. Na sequência são apresentadas as metodologias de caracterização das amostras e os procedimentos adotados nos processos de reciclagem avaliados neste trabalho.

Durante o desenvolvimento do trabalho foram utilizados dois tipos de amostras de poliestireno:

1. Poliestireno extrusado (XPS), proveniente de bandejas descartáveis, comercializado pela empresa Fibraform;
2. Poliestireno de propósito geral (GPPS), ou poliestireno cristal, como é popularmente conhecido, utilizado na forma de *pellets*, fornecido pela empresa Videolar-Innova S.A. A amostra de poliestireno de propósito geral será identificada pela sigla PS no desenvolvimento deste trabalho.

Embora a intenção do trabalho seja avaliar a reciclagem das espumas semirrígidas, as amostras de produtos já formados, como bandejas ou embalagens, não permite a construção de corpos de prova, o que inviabiliza algumas análises. Por esta razão foi selecionado um poliestireno de propósito geral com uma massa molar similar ao poliestireno utilizado nas espumas semirrígidas.

4.1. PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE

A solubilidade do poliestireno em diferentes substâncias foi avaliada pelo parâmetro RED, calculado por meio dos parâmetros de solubilidade de Hansen. A Tabela 17 apresenta os parâmetros de solubilidade de Hansen para o poliestireno, d-limoneno, etanol e acetato de etila, de diferentes autores.

Tabela 17: Parâmetros de solubilidade de Hansen.

	δD (MPa) ^{1/2}	δP (MPa) ^{1/2}	δH (MPa) ^{1/2}	R_o (MPa) ^{1/2}
Poliestireno ^a	21,3	5,8	4,3	12,7
Etanol ^a	15,8	8,8	19,4	
d-limoneno ^b	16,4	0,2	0,2	
d-limoneno ^c	16,5	0,6	0	
d-limoneno ^d	18,0	1,0	1,0	
Acetato de Etila ^a	15,8	5,3	7,2	
Acetato de Etila ^d	15,8	5,3	9,2	

Fontes: ^a Hansen (2007). ^b Garcia et al. (2009a). ^c Dow (2016). ^d Auras et al. (2006).

4.2. PROCESSOS DE RECICLAGEM

Foram avaliados três processos de reciclagem de espuma semirrígida de PS, todos envolvendo a dissolução do poliestireno em solventes orgânicos, descritos a seguir:

1. Dissolução-precipitação;
2. Dissolução seguida de evaporação por contato direto com água quente, em evaporador tubular;
3. Dissolução seguida de evaporação do solvente durante o processo de extrusão do polímero.

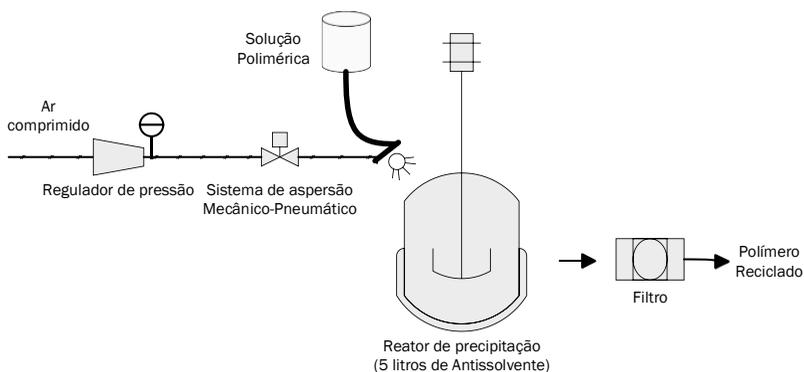
4.2.1. Dissolução-precipitação

O solvente utilizado para a dissolução foi uma mistura de terpenos de laranja comercializada pela empresa Citral. A mistura de terpenos de laranja tem composição mínima de 97% de d-limoneno, conforme análise do fabricante. As amostras de poliestireno extrusado (XPS) foram dissolvidas em recipiente de vidro fechado, para evitar a evaporação do solvente. Foram avaliadas 3 concentrações diferentes de XPS dissolvidas em d-limoneno: 16%, 22% e 27% (em massa).

O antissolvente utilizado para a precipitação foi o etanol anidro, composto por pelo menos 98% de etanol. As amostras de poliestireno dissolvido em d-limoneno foram pulverizadas por meio de um sistema de aspersão mecânico-pneumático em um tanque contendo 5 litros de antissolvente, mantido sob agitação mecânica. Na Figura 30 é apresentado o diagrama esquemático do processo de dissolução-precipitação. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (22°C). A coleta das amostras foi realizada com o uso de um filtro (25 µm), para retirada do material precipitado.

Foram avaliadas diferentes condições de operação: velocidades de rotação do agitador de 300 rpm, 450 rpm e 600 rpm e taxas de adição da solução ao reator de precipitação de 5 mL/h, 10 mL/h e 15 mL/h. Maiores taxas de adição ou soluções mais concentradas não foram possíveis de serem avaliadas devido a dificuldades na precipitação adequada do polímero nestas condições de operação.

Figura 30: Diagrama esquemático do processo de dissolução-precipitação.



Fonte: O autor (2017).

4.2.2. Evaporação do solvente em evaporador tubular

O solvente utilizado para a dissolução foi o acetato de etila, fornecido pela empresa Butilamil, com pureza superior a 99%, conforme especificação do fabricante. As amostras de poliestireno extrusado (XPS) e de poliestireno cristal foram dissolvidas no solvente, nas concentrações

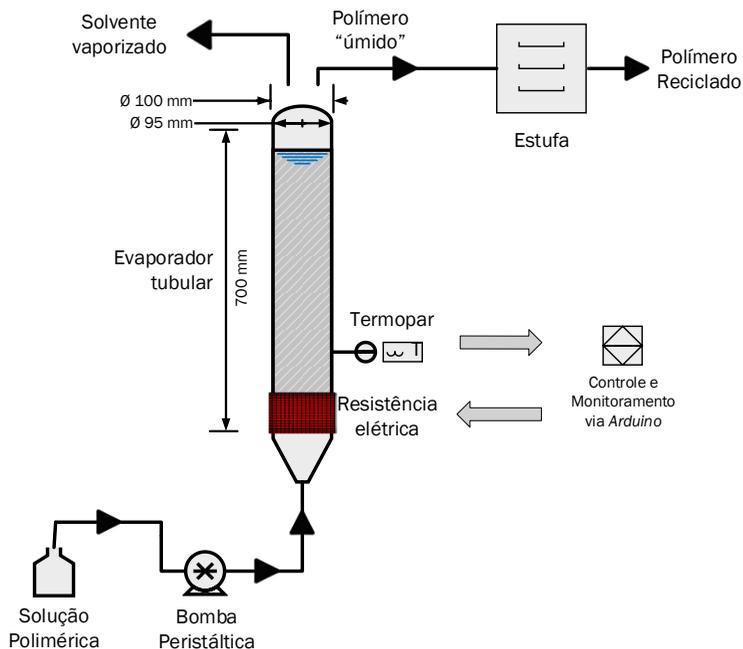
de 27% e 35% (em massa), em recipiente de vidro fechado, para evitar a evaporação do solvente. As amostras ficaram em repouso por 24 horas para a completa dissolução, sendo a solução polimérica submetida a agitação (300 rpm) por 3 minutos antes do início de cada processo de reciclagem.

O evaporador tubular, instalado na posição vertical, construído em aço inoxidável, tem diâmetro interno de 95 mm e 700 mm de altura, e não possui nenhum sistema de agitação. Uma bomba peristáltica bombeia a solução polimérica para a parte inferior do evaporador, contendo 5 litros de água. O bombeamento da solução polimérica a temperatura ambiente mostrou-se eficiente em concentrações de até 35% de PS (em massa). Maiores concentrações dificultam o bombeamento utilizando o sistema existente e não puderam ser avaliadas. A água foi mantida a 85 °C com o uso de um sistema de controle e monitoramento da temperatura, realizado com um micro controlador *Arduino*, com medição da temperatura via termopar (tipo J) e controle da resistência elétrica de 600W por meio de um *dimmer* eletrônico. A taxa de amostragem utilizada pelo controlador foi de 1 Hz, e o termopar tipo J com o sistema de aquisição apresenta uma resolução de 0,01 °C. A resistência elétrica localiza-se na parte inferior do evaporador, próximo do local onde a solução é alimentada. A 100 mm acima da resistência elétrica localiza-se o termopar que faz a medição da temperatura para o controlador.

O bombeamento da solução polimérica foi realizado com uma bomba peristáltica (marca Watson-Marlow, modelo 323E), regulada para trabalhar com uma rotação de 4 rpm, que equivale a uma vazão de cerca de 400 mL/h. A alimentação no evaporador tubular é ascendente, entrando no evaporador por um orifício circular de 2 mm de diâmetro. O evaporador foi operado aberto para o ambiente, de forma que o acetato de etila e água evaporados eram perdidos. As amostras eram retiradas manualmente no topo do evaporador, sob a forma de fios. Na Figura 31 é apresentado o esquema do processo de reciclagem no evaporador tubular.

O processo de reciclagem por este método foi realizado por mais duas vezes com a mesma matéria-prima, para se avaliar o efeito cumulativo do processamento por meio da dissolução e posterior secagem do solvente por contato direto com a água. A massa de polímero a ser reciclado para as segundas e terceiras reciclagens foi mensurada após a secagem das amostras em estufa de convecção forçada a 60°C por 20 horas.

Figura 31: Diagrama esquemático do processo de evaporação do solvente em evaporador tubular.



Fonte: O autor (2017).

4.2.3. Evaporação do solvente durante a extrusão

O solvente utilizado para a dissolução foi o acetato de etila, fornecido pela empresa Butilamil, com pureza superior a 99%, conforme especificação do fabricante. As amostras de poliestireno extrusado (XPS) e poliestireno cristal foram dissolvidas na razão de 35% (em massa), em recipiente de vidro fechado, para evitar a evaporação do solvente.

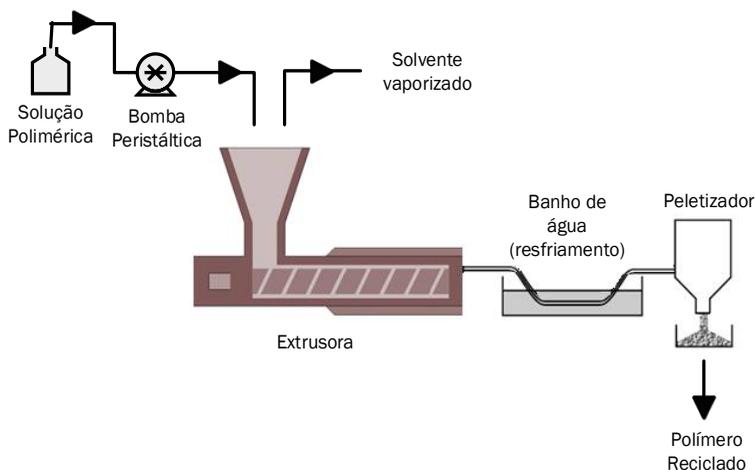
A extrusora (marca NZ Philpolymer, modelo SJSJL-20) utilizada tem as seguintes características: dupla rosca co-rotante, relação L/D = 32, 6 zonas de aquecimento mais cabeçote com ventilação e refrigeração, motor 10 cv de corrente contínua. Na Tabela 18 são apresentados os parâmetros de temperatura para o processo de extrusão utilizado neste

trabalho, com rotação de rosca de 150 rpm. A evaporação do solvente acontece no funil de alimentação da extrusora. Na Figura 32 é apresentado o diagrama esquemático do processo.

Tabela 18: Parâmetros do processo de extrusão.

Zona I	Zona II	Zona III	Zona IV	Zona V	Zona VI	Cabeçote
130 °C	140 °C	145 °C	155 °C	175 °C	200 °C	200 °C

Figura 32: Diagrama esquemático do processo de evaporação do solvente durante a extrusão.



Fonte: O autor (2017).

A extrusora foi operada com uma taxa de alimentação de 1600 mL/h da solução polimérica, com concentração de 35% (em massa) de poliestireno.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram caracterizadas por técnicas comumente usadas para avaliação da qualidade de materiais poliméricos, detalhadas na sequência:

1. Gravimetria para determinação do teor de sólidos e compostos voláteis;
2. Distribuição da massa molar;
3. Calorimetria diferencial de varredura;
4. Análise dinâmico-mecânica;
5. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.

4.3.1. Determinação do teor de compostos voláteis

As amostras produzidas no evaporador tubular apresentaram umidade e teor de solvente residual e tiveram o teor de compostos voláteis e o teor de sólidos avaliado por gravimetria. As amostras, acondicionadas em Placas de Petri, foram submetidas à secagem em estufa, sendo pesadas em balança digital analítica (marca Marte, modelo AUY220), com precisão de 0,0001g. As pesagens para avaliação da perda de massa com o tempo foram realizadas em diferentes instantes de tempo em duas condições de secagem:

1. Temperatura de 40°C: estufa de convecção forçada marca *Marconi*, modelo *MA035*;
2. Temperatura de 60°C: estufa de convecção forçada marca *DeLeo*, modelo *A8*.

Para a determinação do teor de sólidos as amostras foram posteriormente submetidas à secagem em estufa à vácuo (marca *Marconi*, modelo *MA030*), em temperatura de 105 °C e pressão de 0,35 bar (pressão absoluta). Foram realizadas pesagens até o momento em que não houvesse mais variação da massa.

O teor de compostos voláteis foi avaliado tanto em “base úmida” (razão entre a massa de compostos volatilizados e a massa total da amostra), como em “base seca” (razão entre a massa de compostos volatilizados e a massa de sólidos). A curva de secagem (variação do teor de compostos voláteis em “base seca” com o tempo) possibilita a determinação do teor de compostos voláteis de equilíbrio para cada condição de secagem.

4.3.2. Determinação da massa molar

A distribuição da massa molar das amostras de poliestireno foi determinada por cromatografia de permeação em gel, conhecida por GPC (do inglês *Gel Permeation Chromatography*). As amostras foram anteriormente secas em estufa à vácuo (marca *Marconi*, modelo *MA030*), em temperatura de 80 °C e pressão de 0,35 bar (pressão absoluta) e o preparo das amostras consistiu na diluição de 20 mg do material em 4 mL de tetrahidrofurano (THF), com posterior filtragem da solução utilizando um filtro de nylon com poros de 0,45 µm. As distribuições de massas molares foram obtidas por cromatografia de permeação em gel usando um cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC, modelo LC 20-A, Shimadzu) e três colunas Shim Pack GPC 800 Series (GPC 801, GPC 804 e GPC 807), também da Shimadzu. O THF foi utilizado como eluente com vazão de 1 mL/min a 40 °C.

4.3.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas utilizando-se equipamento da marca *Perkin Elmer*, modelo *Jade DSC*, na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. O equipamento foi calibrado com Zinco e Índio e as análises foram realizadas com 9 mg de massa de amostra seca, com taxa de aquecimento e resfriamento de 20°C/min sob fluxo de nitrogênio gasoso de 20 mL/min. A amostra foi aquecida de 20 a 150°C e mantida nessa temperatura por 1 minuto, de forma a eliminar a história térmica da mesma. Em seguida, a amostra foi resfriada até 30°C, mantida nessa temperatura por 1 minuto e novamente aquecida até 150°C. As curvas obtidas do primeiro e segundo aquecimento foram registradas. A T_g foi calculada no ponto de inflexão na linha base causada pela variação do calor específico da amostra, utilizando o *software* fornecido pelo fabricante do equipamento, seguindo as recomendações da norma ASTM E 1356, *Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry*.

4.3.4. Análise dinâmico-mecânica

Para a realização do ensaio de DMA foram utilizados corpos de prova de dimensões de 36 x 12 x 3 mm, que foram produzidas por prensa térmica (5 minutos a 180°C). O equipamento usado para o ensaio foi o modelo *DMA 242-E Artemis*, marca *Netzsch*, do laboratório de Propriedades Mecânicas do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. A garra utilizada nos ensaios foi a flexão em um ponto, conhecida como *single cantilever*. O equipamento operou de 30°C até 140°C, com taxa de aquecimento de 3 °C/ min, em frequência de 1 Hz e deformação máxima de 0,5%.

4.3.5. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

As análises de FTIR foram realizadas no equipamento da marca *Shimadzu*, modelo *IR Prestige 21*, no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. Foi analisada em modo de absorção a faixa do espectro entre 4000 e 400 cm^{-1} , com 20 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma de filme, preparados por prensagem a quente, por 30 segundos a 180 °C, sendo as amostras prensadas entre filmes de poli(tetrafluoretileno) (PTFE).

Na sequência são apresentados os resultados e a discussão do trabalho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE

Com base nos parâmetros de solubilidade de Hansen foram avaliados os índices RED de diferentes substâncias, em relação ao poliestireno: d-limoneno, etanol e acetato de etila. Diferentes valores de parâmetros de solubilidade de Hansen foram encontrados na literatura para o d-limoneno e o acetato de etila. Os valores de Ra e RED calculados para o PS em diferentes solventes são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Valores de Ra e RED calculados para o PS.

Solvente	Ra (MPa)^{1/2}	RED
Etanol	18,9	1,49
d-limoneno	12,0	0,95
d-limoneno	11,7	0,92
d-limoneno	8,8	0,69
Acetato de etila	11,4	0,90
Acetato de etila	12,1	0,95

De acordo com os parâmetros de solubilidade de Hansen, o etanol não é uma substância que solubiliza o poliestireno (RED maior que 1), enquanto o d-limoneno e o acetato de etila demonstraram capacidade de dissolver este polímero. No entanto, devido aos diferentes valores dos parâmetros de Hansen encontrados na literatura para estes solventes, houve uma significativa diferença entre os valores de RED calculados, não permitindo, por esta metodologia, uma conclusão sobre qual dos dois solventes é melhor para a dissolução do PS.

5.2. PROCESSOS DE RECICLAGEM

A seguir são apresentados os procedimentos operacionais adotados na realização dos três métodos de reciclagem utilizados neste trabalho, todos envolvendo a dissolução do poliestireno em solvente.

5.2.1. Dissolução-precipitação

A reciclagem do PS pelo método conhecido como dissolução-precipitação envolveu a dissolução em d-limoneno e a precipitação na presença de etanol. Na Tabela 20 são apresentados os resultados qualitativos obtidos e na Figura 33 é apresentada a fotografia da amostra produzida no ensaio número 3, obtida na forma de grânulos, sem passar por nenhum processo de moagem. Na avaliação qualitativa, fica evidenciada a importância da agitação e da taxa de alimentação.

Tabela 20: Resultados qualitativos dos ensaios de dissolução-precipitação.

Ensaio	Agitação (rpm)	Concentração da solução (em massa)	Taxa de alimentação (mL/h)	Resultado observado
1	600	22%	5	Precipitado
2	600	22%	10	Precipitado
3	600	22%	15	Precipitado
4	600	16%	15	Precipitado
5	600	27%	15	Precipitado
6	300	22%	15	Tendência a aglomerar
7	300	22%	10	Tendência a aglomerar
8	300	22%	5	Precipitado
9	300	16%	5	Precipitado
10	300	27%	5	Precipitado
11	450	22%	15	Tendência a aglomerar
12	450	22%	10	Precipitado
13	450	22%	5	Precipitado

Figura 33: Fotografia da amostra obtida na forma de grânulos.



Fonte: O autor (2017).

Com a metodologia adotada no processo de reciclagem por dissolução-precipitação não foi possível operar com taxas de alimentação superior a 4 g/h (massa de PS reciclado por hora). Um dos fatores de maior importância na avaliação do método de dissolução-precipitação é a razão máxima de solvente/antissolvente, que não pôde ser atingida pelo fato do acionamento do sistema de pulverização ser manual e inviabilizar experimentos de longa duração. Para atingir concentrações de solvente próximas a concentração de saturação esperada no antissolvente, mesmo em casos de concentração relativamente baixas (1/10 de relação S/AS), seriam necessárias mais de 40 horas de processo. Este fator desestimulou a continuação de experimentos de reciclagem por este método.

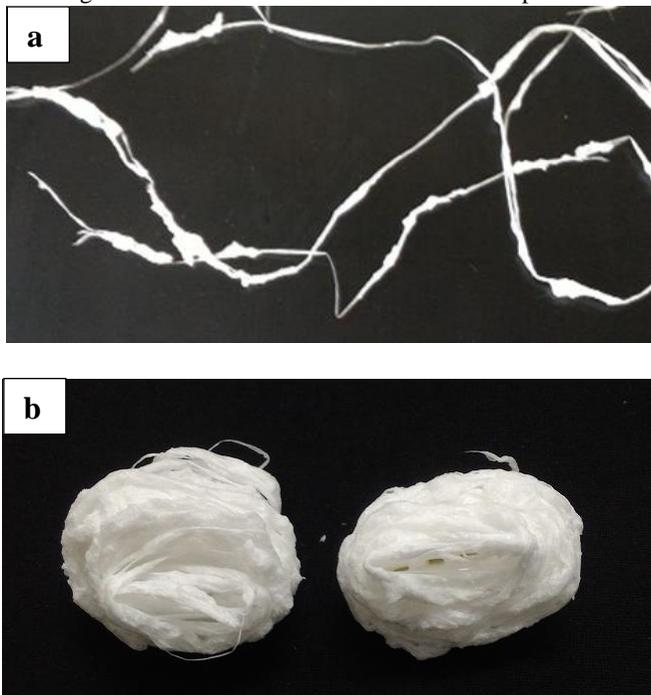
5.2.2. Evaporação do solvente em evaporador tubular

O evaporador tubular contendo 5 litros de água a 85 °C foi operado com taxa de alimentação de 400 mL/h de solução polimérica dissolvida em acetato de etila. As amostras foram retiradas na forma de fios

irregulares, que foram enrolados no topo do evaporador tubular. Na Figura 34 são apresentadas as fotografias de amostras de XPS produzidas no evaporador tubular: (a) os fios irregulares, (b) fios enrolados. Na Figura 35 é mostrada a mesma amostra, após processo de secagem e moagem. Não foi notada diferença no processamento entre as amostras de XPS e de GPPS.

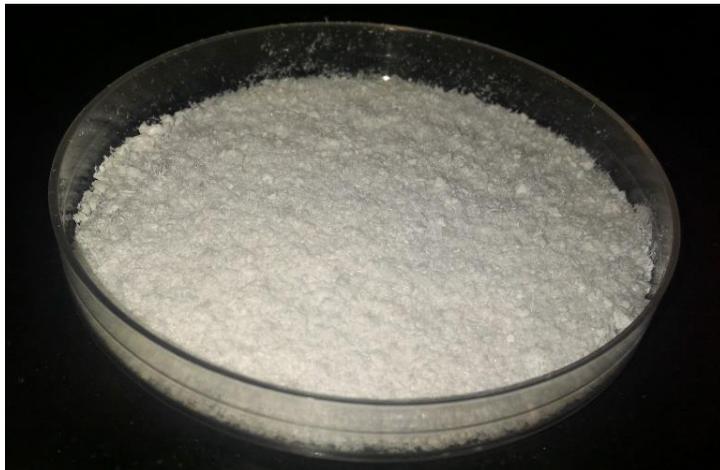
Em dois experimentos para avaliação do controle de temperatura do evaporador tubular, com o mesmo ajuste de temperatura (conhecido como *setpoint*) em 85°C , a média e o desvio padrão foram de $84,97 \pm 0,19^{\circ}\text{C}$ e $85,01 \pm 0,36^{\circ}\text{C}$, com uma potência média consumida pelo sistema de aquecimento de 349 W e 340 W. Valores próximos a estes foram obtidos nos demais processamentos.

Figura 34: Fotografias das amostras de XPS obtidas no evaporador tubular.



Fonte: O autor (2017).

Figura 35: Amostras de XPS obtidas no evaporador tubular após secagem e moagem.



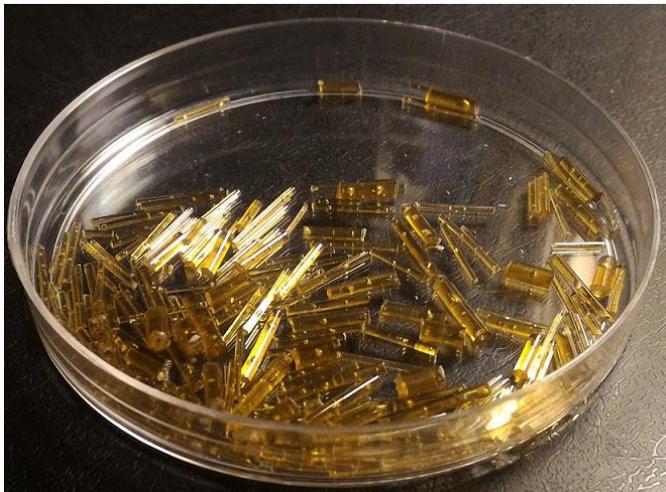
Fonte: O autor (2017).

5.2.3. Evaporação do solvente durante a extrusão

A extrusora foi operada com uma taxa de alimentação de 1600 mL/h da solução polimérica, com concentração de 35% (em massa) de PS. Foram recicladas amostras de XPS e PS cristal.

Na Figura 36 é apresentada a fotografia da amostra de XPS produzida na extrusora, e na Figura 37 é ilustrada a mesma amostra, após processo de moagem dos *pellets* reciclados. O material reciclado por este método ficou com um aspecto mais amarelado, em relação a amostra controle e a amostra produzida no evaporador tubular. Do ponto de vista do processamento, foi notada uma redução na capacidade produtiva da extrusora. No processo de reciclagem proposto por este método a taxa de alimentação obtida foi cerca de 35% da capacidade produtiva com o processamento de material virgem.

Figura 36: Fotografia da amostra de XPS obtida na extrusora.



Fonte: O autor (2017).

Figura 37: Fotografia da amostra de XPS obtida na extrusora, após processo de moagem.



Fonte: O autor (2017).

5.2.4. Recuperação do solvente

Ambos os processos de evaporação utilizados neste trabalho foram realizados abertos para o ambiente, sem a captura e condensação do solvente para posterior reutilização. Isto não foi realizado por dificuldades operacionais. Entretanto, na aplicação prática destes métodos de reciclagem tal recuperação é uma necessidade no processo de reciclagem, não somente para que não o inviabilize financeiramente, mas também para que seja coerente com o propósito de recuperação dos materiais.

5.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COMPOSTOS VOLÁTEIS

As amostras produzidas por meio da evaporação do solvente em evaporador tubular continham notável teor de compostos voláteis, em especial acetato de etila (solvente) e água (meio de aquecimento do evaporador). Com os dados obtidos foi construído o gráfico da curva de secagem (em base seca) em cada uma das condições, apresentado na Figura 38. Na Figura 39 é mostrada a mesma curva, detalhada no período de 0 a 60 horas de secagem e na Figura 40 é apresentado o detalhe no final do processo, que indica o teor de compostos voláteis de equilíbrio para cada condição de secagem. Para uma melhor visualização das variações no teor de voláteis, foram construídos os gráficos em escala logarítmica, apresentados na Figura 41 e na Figura 42. Na legenda dos gráficos, os valores apresentados como percentual (27% e 35%) refere-se à concentração da solução polimérica, em massa.

A amostra produzida na extrusora não apresentou teor de compostos voláteis. Os resultados do processo de secagem das amostras produzidas por evaporação são sintetizados na Tabela 21.

Figura 38: Curva de secagem.

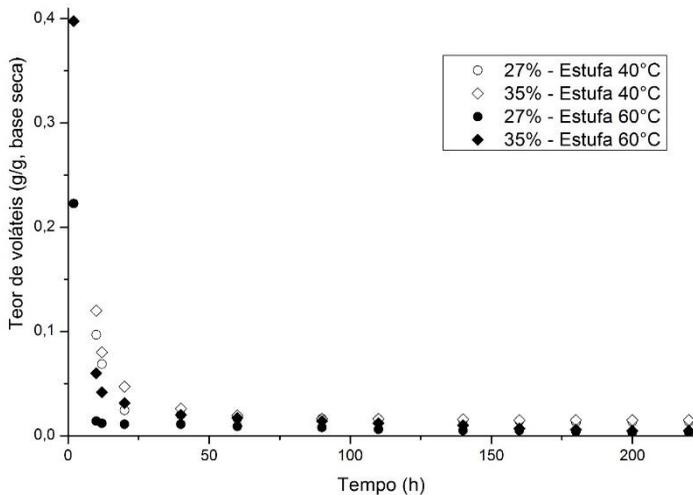


Figura 39: Curva de secagem até 60 horas de processo.

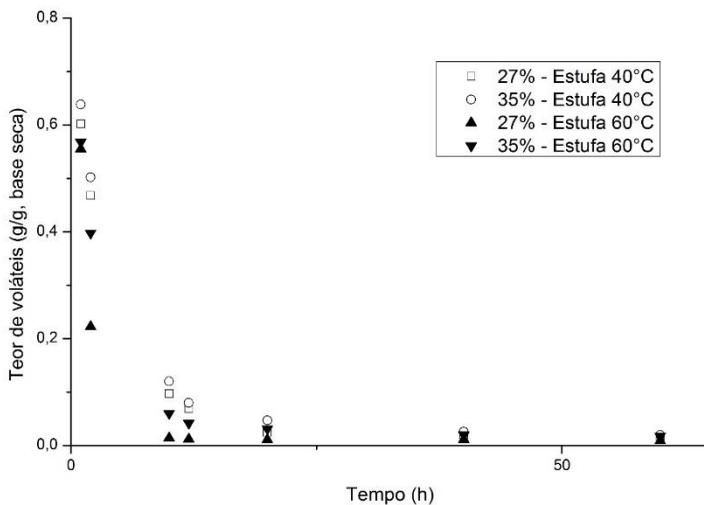


Figura 40: Curva de secagem entre 160 e 220 horas de processo.

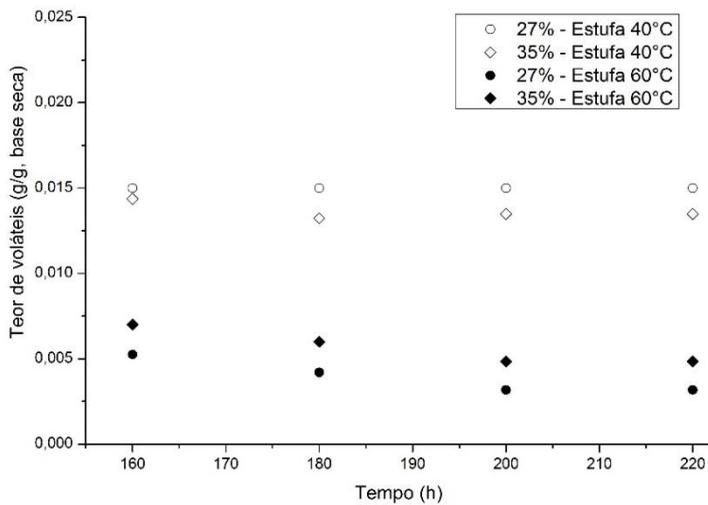


Figura 41: Curva de secagem em escala logarítmica.

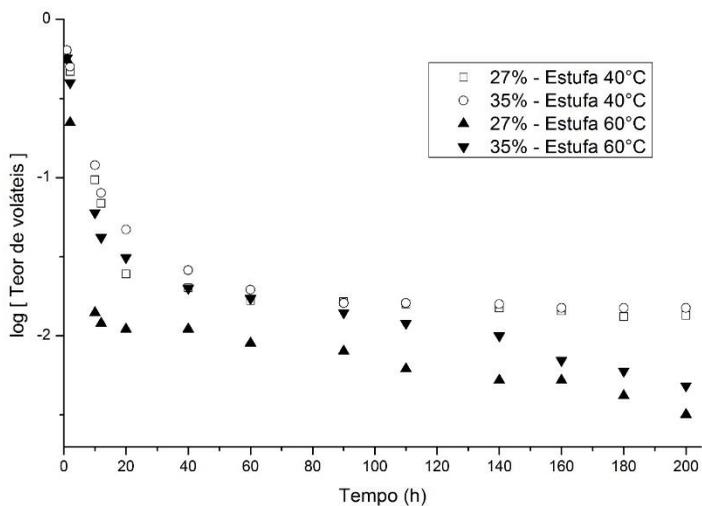


Figura 42: Curva de secagem até 60 horas de processo, em escala logarítmica.

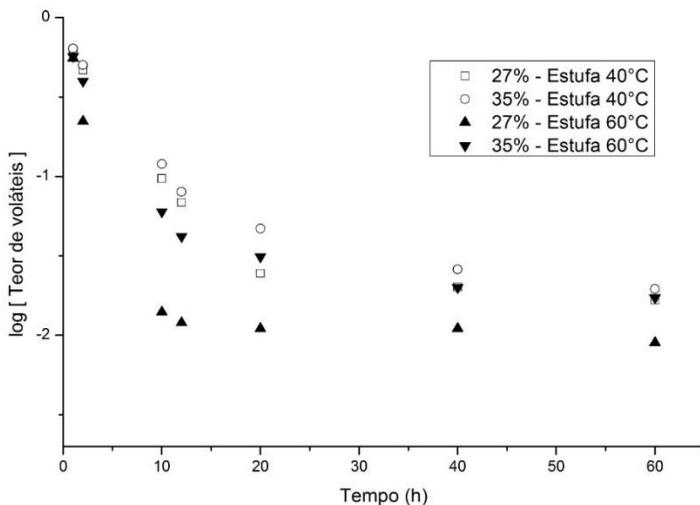


Tabela 21: Resultados da secagem.

Amostra	Teor de compostos voláteis (% em massa)				
	Inicial	10h	20h	60h	200h
Evaporador, Estufa 40°C, PS 27%	39,0%	8,8%	2,4%	1,6%	1,3%
Evaporador, Estufa 40°C, PS 35%	43,9%	10,7%	4,5%	1,9%	1,5%
Evaporador, Estufa 60°C, PS 27%	26,7%	1,4%	1,1%	0,9%	0,3%
Evaporador, Estufa 60°C, PS 35%	36,2%	5,7%	3,0%	1,7%	0,5%
Extrusora, Estufa 105°C, PS 35%	0,0%				

Na análise dos gráficos pode ser observada uma redução na taxa de secagem, em períodos de tempo entre 10 e 20 horas. O alto teor de compostos voláteis no início do processo de secagem é, em grande parte,

devido a presença de água nas amostras, ocasionada pela característica do método de evaporação do solvente proposto, que acontece por contato direto da solução polimérica com água quente. A água, por não apresentar afinidade química com o poliestireno, é removida com mais facilidade, quando comparada com o acetato de etila, que permanece solubilizado no polímero. Este fato pode ser constatado pela alta taxa de secagem nos períodos iniciais de secagem, conforme se observa na Figura 39 e na Figura 42. A água presente nas amostras poderia ser retirada por outros métodos mais eficientes do ponto de vista energético, como a centrifugação, mas por indisponibilidade de equipamento adequado, todo o teor de compostos voláteis foi retirado por evaporação em estufa.

No final do processo de secagem, mostrado na Figura 40, o teor de compostos voláteis não apresentou variação, e os valores obtidos em 200 horas de secagem podem ser definidos com o teor de compostos de voláteis de equilíbrio, para cada uma das condições de secagem.

Na comparação entre as concentrações da solução polimérica foi notada uma maior taxa de secagem nas amostras com concentração de 27% (em massa), quando comparadas às amostras com concentração de 35% (em massa). As amostras com concentração de 27% (em massa) também apresentaram menor teor de compostos voláteis, que pode ser explicado por um menor aprisionamento do solvente no interior do material reciclado em concentrações mais baixas da solução polimérica.

Na comparação entre as temperaturas de secagem utilizadas, foi notado um aumento na taxa de secagem e redução no teor de compostos voláteis de equilíbrio para as amostras secas em estufa à temperatura de 60 °C, quando comparadas às amostras secas em estufa à temperatura de 40 °C.

5.4. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR

Na Tabela 22 são apresentados os valores de massa molar média (M_w) e índice de polidispersão (IP) determinados por cromatografia de permeação em gel (GPC). Na Figura 43 é apresentado o gráfico da distribuição da massa molar para a amostra de XPS reciclada por uma vez, e na Figura 44 o gráfico da distribuição da massa molar para a amostra de PS na concentração de 35% (em massa), reciclada por três vezes. Em ambos os gráficos pode ser notado um deslocamento da curva

de distribuição molar para regiões de menor massa molar (correspondente a regiões de maior volume de eluição) para a amostra extrusada, quando comparada à amostra controle ou à amostra produzida no evaporador tubular.

Tabela 22: Massa molar das amostras analisadas.

Amostra	Concentração da solução (em massa)	N° de reciclagens	M_w (kDa)	IP
XPS - Controle	-	0	244	2,0
XPS - Evaporador	35%	1	244	2,2
XPS - Extrusora	35%	1	227	2,3
PS - Controle	-	0	180	2,3
PS - Evaporador	27%	1	179	2,2
PS - Evaporador	27%	3	179	2,4
PS - Evaporador	35%	1	179	2,2
PS - Evaporador	35%	3	178	2,4
PS - Extrusora	35%	1	175	2,3
PS - Extrusora	35%	3	170	2,5

Para ambos os materiais analisados (XPS e PS cristal), não houve notável alteração na massa molar no processo de evaporação do solvente em evaporador tubular. Para a maioria das amostras a redução na massa molar M_w determinada foi inferior a 0,6%, com exceção da amostra mais concentrada, reciclada por três vezes consecutivas, que o valor de redução foi de 1,5%.

Já no processo de reciclagem que envolve a evaporação do solvente durante a extrusão a redução da massa molar M_w foi mais acentuada. Na reciclagem do XPS, a amostra que foi reciclada por uma vez teve redução da massa molar M_w de cerca de 7%. Na reciclagem do PS, a redução foi de 3% na amostra reciclada por uma vez, e de 6% na amostra reciclada por três vezes, evidenciando efeitos cumulativos do processo na degradação da cadeia polimérica.

Figura 43: Distribuição da massa molar para as amostras de XPS (recicladas por uma vez).

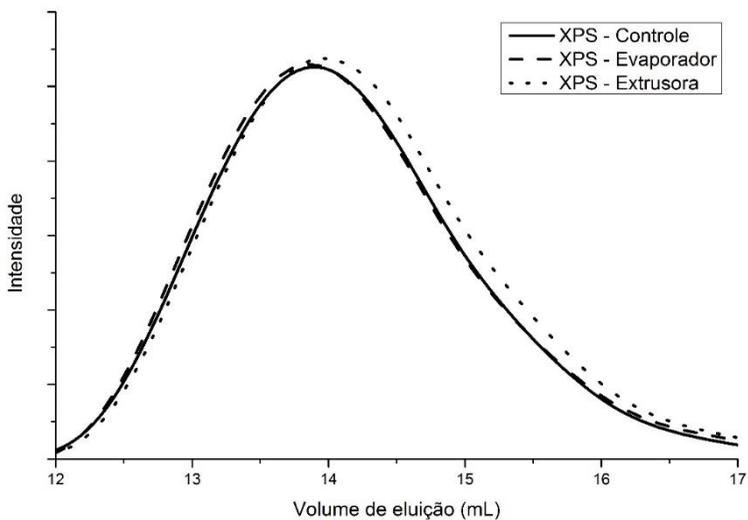
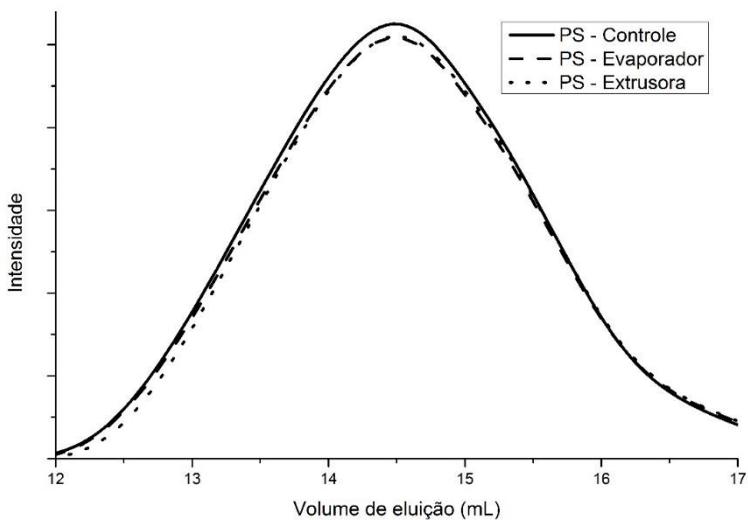


Figura 44: Distribuição da massa molar para as amostras de PS recicladas por 3 vezes.



5.5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

É apresentada na Tabela 23 a temperatura de transição vítrea (T_g) obtida por calorimetria diferencial de varredura (DSC), para as amostras controle e para as amostras recicladas. Os gráficos das análises de calorimetria diferencial de varredura estão apresentados nos anexos deste trabalho.

Para as amostras de XPS recicladas, houve uma redução na T_g de 4,4 °C e 0,2 °C, nas amostras produzidas pela evaporação do solvente durante a extrusão ou em evaporador tubular, respectivamente. O resultado corrobora a degradação da massa molar verificada, que foi maior no processo que envolve a extrusão (devido ao uso de maior temperatura durante o processamento).

Para as amostras de PS recicladas foi verificada a mudança desta tendência em um dos processos. Uma redução na T_g superior a 5°C foi obtida nas amostras produzidas por evaporação do solvente durante a extrusão (similar ao comportamento observado para o XPS), mas nas amostras produzidas por evaporação do solvente em evaporador tubular houve um aumento na T_g , de valores entre 2,6°C e 3,0°C. Não sendo observada reticulação do polímero na curva de distribuição de massa molar obtida (que poderia explicar o aumento da T_g), é possível que o aumento na temperatura de transição vítrea tenha sido ocasionado pela remoção de aditivos plastificantes presentes no PS cristal (amostra controle) no processo de reciclagem no evaporador tubular.

Na comparação do efeito cumulativo dos processos de reciclagem não foi observada notável diferença na T_g entre as amostras recicladas por uma ou três vezes, para ambos os processos avaliados.

Tabela 23: Temperatura de transição vítrea determinada por DSC.

Amostra	Concentração da solução (em massa)	Nº de reciclagens	Temperatura de Transição vítrea (°C)
XPS - Controle	-	0	99,5
XPS - Evaporador	35%	1	99,3
XPS - Extrusora	35%	1	95,1
PS - Controle	-	0	96,9
PS - Evaporador	27%	1	99,5
PS - Evaporador	27%	3	99,7
PS - Evaporador	35%	1	99,7
PS - Evaporador	35%	3	99,9
PS - Extrusora	35%	1	91,8
PS - Extrusora	35%	3	91,7

5.6. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

Na Figura 45 são apresentados os resultados dos gráficos da análise de DMA, sendo o primeiro relativo ao módulo de elasticidade E' , o segundo o módulo de perda E'' e o terceiro o atrito interno – $\tan(\delta)$.

Na Tabela 24 são apresentados os valores da temperatura de transição vítrea mensurada por DMA, definida como o valor do pico do módulo de perda. Conforme relatado pela literatura, a temperatura de transição vítrea determinada por DMA é um valor superior a temperatura de transição vítrea determinada por DSC, entre 10°C e 30°C (ACHORN e FERRILLO, 1994). Da mesma forma que na determinação da T_g por DSC, foi observado um aumento da T_g na amostra produzida por evaporação do solvente em evaporador tubular e uma redução da T_g na amostra em que o solvente é evaporado durante a extrusão.

Com o resultado da análise de DMA apresentado na Tabela 24 também se constata que, para a amostra produzida pelo método de evaporação do solvente durante a extrusão, o módulo de elástico medido a 40°C e 80°C sofreu uma redução de cerca de 13% em comparação com a amostra controle, em ambas as temperaturas. Para a amostra produzida no evaporador tubular, a redução observada é de cerca de 15% a 40°C, e cerca de 11% a 80°C. Na Figura 46 é apresentado o gráfico do módulo de elasticidade na faixa de temperatura entre 50°C e 90°C. A análise do

gráfico mostra o mesmo valor do módulo de elasticidade (884 MPa) para as amostras recicladas à temperatura de 71 °C. Esta alteração no comportamento viscoelástico para a amostra produzida no evaporador tubular pode ser explicada pela vaporização do acetato de etila residual.

Figura 45: Gráficos da análise de DMA.

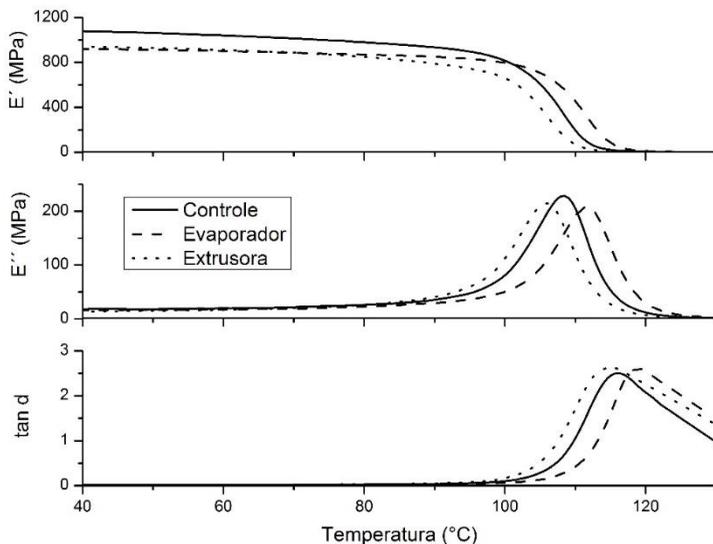
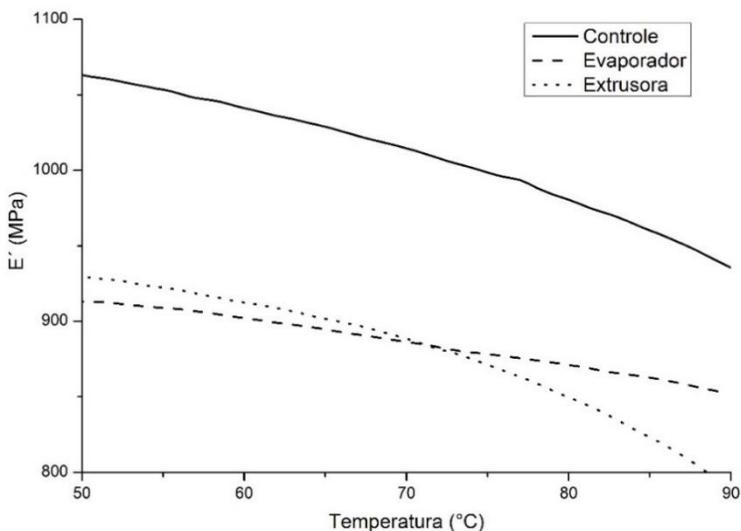


Tabela 24: Resultados da análise de DMA.

Amostra	Conc. da solução (em massa)	Nº de recicla gens	T_g (°C)	E' 40°C (MPa)	E' 80°C (MPa)
PS - Controle	-	0	108,3	1080	981
PS - Evaporador	35%	3	111,6	921	871
PS - Extrusora	35%	3	105,9	943	849

Figura 46: Módulo de elasticidade na análise de DMA.



Em ambas as amostras recicladas foi notada uma redução no módulo de elasticidade, em comparação à amostra controle. Entretanto considera-se que o motivo para a redução foi diferente nos dois casos:

- a) Amostra produzida no evaporador tubular: redução no módulo de elasticidade devido a remoção de aditivos plastificantes, que tem por objetivo dar elasticidade ao material, assim como reduzir a temperatura de processamento;
- b) Amostra produzida na extrusora: redução no módulo de elasticidade devido à degradação da cadeia polimérica.

5.7. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Na Figura 47 é apresentado o espectro das amostras de PS analisadas por FTIR. A amostra de PS controle foi comparada com as amostras recicladas por três vezes, pelos métodos de evaporação do

solvente em evaporador tubular e evaporação do solvente durante a extrusão.

O principal critério de avaliação de degradação do poliestireno é a presença de grupos carbonila, com bandas entre $1750-1700\text{ cm}^{-1}$ no espectro FTIR (ACHHAMMER; REINEY; REINHART, 1951; TURKU et al., 2016). Na Figura 48 é mostrado o espectro FTIR normalizado em número de ondas entre $1780-1720\text{ cm}^{-1}$. Foi construído também o gráfico da subtração do espectro das amostras recicladas e da amostra controle, ou seja, a diferença entre a absorbância obtida nas amostras recicladas e na amostra controle. O gráfico com a subtração dos espectros é apresentado na Figura 49.

Fica evidenciado no gráfico os picos na faixa de 1740 cm^{-1} , para ambas as amostras, embora para a amostra obtida na extrusora o pico tenha sido consideravelmente maior. O pico para a amostra obtida no evaporador tubular foi de 1,2 %, enquanto para a amostra obtida na extrusora foi de 10,3 % (valor mais de 8 vezes superior a amostra do evaporador tubular). Foi constatada, portanto, degradação térmica e oxidativa em ambas as amostras recicladas analisada, porém mais acentuada na amostra produzida por evaporação do solvente durante o processo de extrusão do polímero.

Figura 47: Espectro FTIR das amostras de PS.

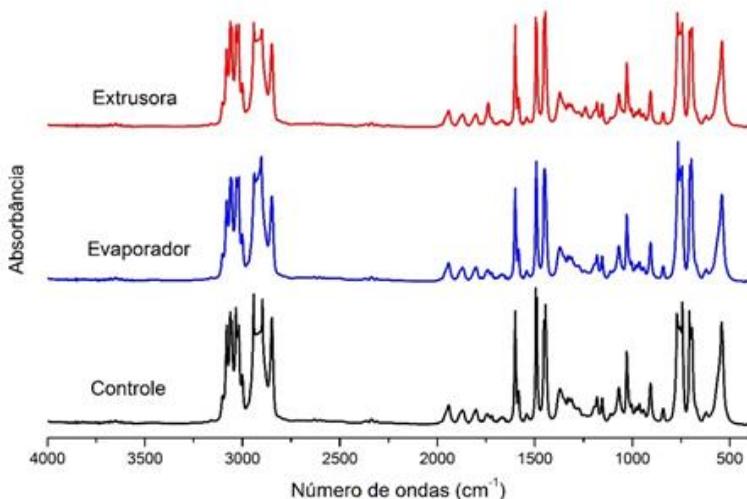


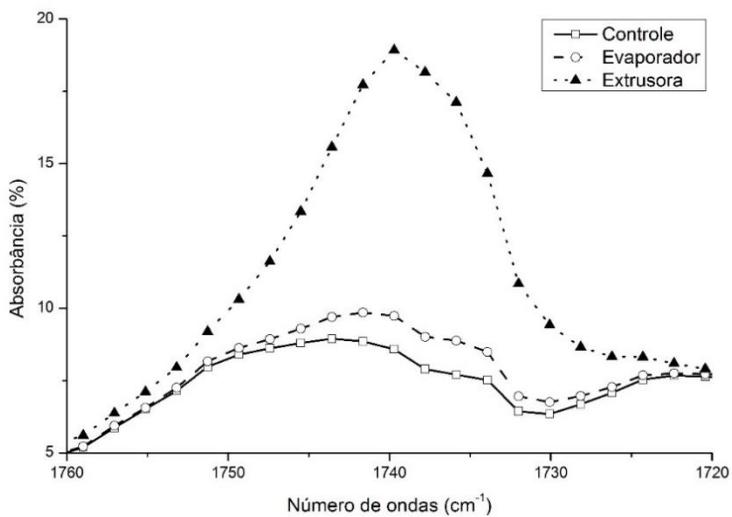
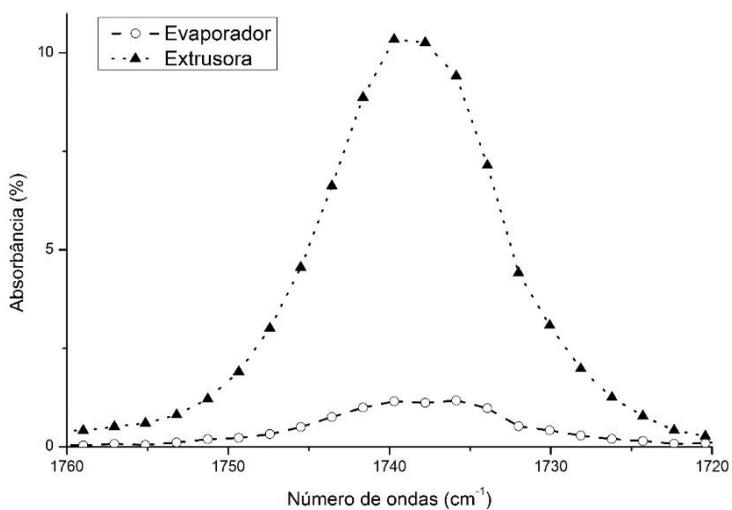
Figura 48: Espectro FTIR entre 1760-1720 cm^{-1} .

Figura 49: Subtração de espectro para amostras de PS recicladas por 3 vezes.



A seguir apresenta-se os resultados comparativos entre os métodos de reciclagem avaliados.

5.8. ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS MÉTODOS DE RECICLAGEM

Na Tabela 25, apresentada a seguir, é realizada uma análise qualitativa com a apresentação de vantagens e desvantagens observadas em cada um dos métodos de separação do polímero/solvente utilizados na reciclagem por meio da dissolução.

Tabela 25: Análise comparativa entre os métodos de reciclagem avaliados.

Processo	Características observadas
<p>1. Precipitação</p> <p>Taxa de alimentação máx.: 15 mL/h</p> <p>Concentração máxima da solução polimérica: 27%</p> <p>Produção: 4 g-PS/h</p> <p><u>Principais equipamentos*</u>:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Tanque com 5 litros de antissolvente (etanol). ▪ Agitador mecânico, 110 W. ▪ Compressor de ar, 450 W. 	<p><u>Vantagens:</u></p> <p>a) Material reciclado pode ser precipitado na forma de grânulos, similar ao material micronizado, não necessitando da moagem. Material poderia ser comercializado diretamente nesta forma.</p> <p>b) Não necessita aquecimento, evitando a degradação térmica do polímero.</p> <p><u>Desvantagens:</u></p> <p>a) Necessidade de vigorosa agitação mecânica, que, além dos custos energéticos, necessita de um sistema a prova de explosão, devido a inflamabilidade do antissolvente. Parte do material precipitado pode ficar grudado nas pás de agitação, aumentando as perdas no processamento.</p> <p>b) Concentração máxima da solução polimérica limitada pelo tipo de escoamento da solução (gravitacional), que impediu a operação com concentrações superiores a 27% (em massa).</p> <p>c) Necessidade de processo posterior para a separação do solvente/antissolvente.</p>

2. Evaporador tubular**Vantagens:**

Taxa de alimentação máx.:
400 mL/h

Concentração máxima da
solução polimérica: 35%

Produção: 135 g-PS/h

Principais equipamentos*:

- Tanque com 5 litros de água.
- Bomba peristáltica, 95 W.
- Controle de temperatura, 600 W.

- a) Menor degradação da cadeia polimérica. Polímero de maior qualidade, poderia ser usado para fazer novamente espumas semirrígidas de PS.
- b) Taxa de alimentação 26 vezes superior a taxa de alimentação máxima praticada no método de dissolução-precipitação, para um mesmo volume de tanque. Tanto o reator de precipitação (contendo etanol como antissolvente) quanto o evaporador tubular (contendo água aquecida) tinham um volume de 5 litros.
- c) Foi constatada a remoção de aditivos por este método de reciclagem. Para alguns tipos de processamento de polímeros, como a injeção, pode ser imprescindível esta remoção.

Desvantagens:

- a) Material é retirado do evaporador com concentrações de compostos voláteis superior a 27% (em massa). Necessita inicialmente a retirada da água residual, que poderia ser realizada por centrifugação, e posteriormente de uma secagem para vaporização do solvente residual. Considerando que o material reciclado, para se tornar um novo produto vai sofrer um reprocesso que envolve uso de calor, o solvente residual pode não ser um problema, por evaporar durante o processamento.
 - b) Concentração máxima da solução polimérica limitada pelo tipo de bombeamento, que impediu a operação com concentrações superiores a 35% (em massa).
-

3. Extrusora

Taxa de alimentação máx.:
1600 mL/h

Concentração máxima da
solução polimérica: 35%

Produção: 535 g-PS/h

Principais equipamentos*:

- Bomba peristáltica 95 W.
- Extrusora, 7500 W.

Vantagens:

- a) Material obtido não apresentou teor de solvente residual.
- b) Material obtido na forma de *pellets*. Material poderia ser comercializado diretamente nesta forma.
- c) Concentração máxima da solução polimérica limitada pelo tipo de bombeamento. Se bombeado adequadamente, pode operar com concentrações maiores.

Desvantagens:

- a) Maior degradação da cadeia polimérica. Material com menor valor de mercado. Material obtido não pode ser usado para fazer espumas semirrígidas. Entretanto há diversas aplicação industriais para o material obtido, mesmo com a degradação observada.
 - b) Extrusoras são equipamentos caros, quando comparados ao reator de precipitação ou ao evaporador tubular. Também tem um maior custo energético.
 - c) Redução na capacidade produtiva da extrusora. No processo de reciclagem a taxa de alimentação obtida foi cerca de 35% da capacidade produtiva com o processamento de material virgem.
-

Nota: *As potências apresentadas correspondem à potência nominal dos equipamentos, não à potência consumida no processo.

A seguir é apresentada um resumo da análise comparativa entre os métodos de reciclagem avaliados neste trabalho, elencando as principais características do processamento e a qualidade obtida no produto reciclado:

- a) Na comparação da produção de material reciclado no evaporador tubular com o processo de precipitação, com um

mesmo volume de tanque (5 litros), houve notável diferença na produção de material reciclado: 4 g/h no precipitador, para 135 g/h no evaporador tubular;

- b) Na comparação da produção de material reciclado no evaporador tubular com o processo de extrusão, pode se comparar a produção à potência nominal dos equipamentos: a produção na extrusora foi 4 vezes superior, mas com um potência instalada superior a 10 vezes à potência nominal dos equipamentos utilizados no evaporador tubular. O evaporador tubular proposto também é um equipamento com características mecânicas mais simples do que uma extrusora, e certamente tem um custo inferior;
- c) O material produzido no evaporador tubular tem qualidade equiparável ao polímero virgem, sendo possível seu uso para produção de novas espumas semirrígidas. Entretanto as amostras recicladas por este método apresentaram teor de compostos voláteis residual. Devido ao posterior processamento do polímero envolver o uso de calor, este teor de solvente residual presente nas amostras não deve apresentar um problema para o produto final;
- d) As degradações observadas nas amostras produzidas na extrusora inviabilizam o uso do material reciclado em aplicações que necessitam de um maior rigor na distribuição da massa molar, como a produção de espumas semirrígidas. Mesmo assim o material pode ser usado em uma infinidade de aplicações na indústria de polímeros, apresentando valor comercial.

Na sequência apresenta-se as conclusões obtidas a partir da análise dos resultados.

6. CONCLUSÕES

Devido às características do método de reciclagem por meio da dissolução, relatadas na revisão bibliográfica, é possível a separação de compostos insolúveis no solvente por meio de uma filtração simples e a remoção de compostos solúveis por meio de processos de adsorção. Por conseguinte, a reciclagem por meio da dissolução é viável para a reciclagem de materiais derivados do poliestireno, tais como as espumas semirrígidas e o PS cristal (matéria-prima de diversas embalagens rígidas de alimentos), mesmo os materiais provenientes da coleta seletiva, ou seja, contaminados por outros materiais e sujidades (restos de alimentos, bebidas, gorduras, entre outros).

Neste trabalho foram avaliados três métodos de separação do polímero/solvente: precipitação; evaporação do solvente por contato direto com água em um evaporador tubular; e evaporação do solvente durante o processo de extrusão.

O processo de separação do polímero/solvente por meio da precipitação, conhecido por método da dissolução-precipitação, apresentou uma baixa produção de material reciclado, equivalente a 3% da produção observada no evaporador tubular (ambos os tanques, de precipitação e evaporação, têm o mesmo volume de 5 litros). Esta baixa produtividade observada desestimulou o uso deste método de reciclagem, e este método de reciclagem foi avaliada somente de forma qualitativa. A necessidade da posterior separação do solvente/antissolvente representa outro aspecto negativo. Como vantagens desse método pode ser mencionada a precipitação do polímero já em um formato que possa ser comercializado, sendo neste trabalho obtidas amostras na forma de grânulos, não sendo necessário moagem posterior.

Não foi observada degradação da cadeia polimérica nas amostras produzidas pelo método de evaporação do solvente por contato direto com água em um evaporador tubular, na avaliação da distribuição da massa molar e da temperatura de transição vítrea. Este material reciclado tem uma qualidade equiparável ao polímero virgem, sendo possível seu uso para produção de novas espumas semirrígidas. Entretanto as amostras recicladas por este método apresentaram teor de compostos voláteis residual. No início da secagem as amostras apresentaram teor de compostos voláteis entre 27% e 44% (em massa), sendo grande parte água proveniente do tipo de processo de evaporação utilizado, por contato

direto com água quente. Para as amostras secas por 60 horas em estufa à 60 °C, o teor de compostos voláteis variou entre 0,9% e 1,7% (em massa), e para as amostras secas por 200 horas, os valores variaram entre 0,3% e 0,5% (em massa), à mesma temperatura. Entre os pontos positivos observados no processo de reciclagem por este método foi a constatação da retirada de aditivos plastificantes utilizados no poliestireno. O aumento na temperatura de transição vítrea observado na amostra reciclada, em comparação com a amostra do poliestireno virgem, além de demonstrar que não houve degradação da cadeia polimérica, indica a remoção de aditivos plastificantes do PS cristal. Uma possível melhoria na construção do equipamento seria a redução do diâmetro do bico da tubulação de alimentação da solução polimérica, para formar fios mais finos, e facilitar a evaporação do solvente e a posterior secagem do material reciclado. Para se retirar a água presente nas amostras, logo após a saída do evaporador, sugere-se a adoção de método mais eficiente do ponto de vista energético, como a centrifugação.

Nas amostras recicladas por meio da evaporação do solvente durante a extrusão foi verificada uma maior degradação na cadeia polimérica, constatada pela redução na massa molar M_w e pela redução da temperatura de transição vítrea, tanto na avaliação por calorimetria diferencial de varredura (DSC), quanto na avaliação por análise dinâmico-mecânica (DMA). As degradações observadas e a consequente perda de qualidade no material obtido por este método inviabilizam o uso em aplicações que necessitam de um maior rigor na distribuição da massa molar, como a produção de espumas semirrígidas, entretanto o material pode ser usado em uma infinidade de aplicações na indústria de polímeros. Do ponto de vista do processamento, o maior problema observado para o método de reciclagem que envolve a evaporação do solvente durante a extrusão foi a significativa redução na capacidade de processamento da extrusora. Em condições de operação similares, mas utilizando *pellets* de PS virgem, a mesma extrusora deveria operar com uma produção cerca de três vezes superior. As duas sugestões de melhoria propostas para este método de reciclagem seria a otimização das condições de operação na extrusora, afim de minimizar a degradação térmica, e, para melhorar a produtividade que foi notadamente prejudicada, realizar a prévia evaporação do solvente. Neste caso, deve se considerar as implicações no escoamento da solução polimérica mais concentrada até o sistema de alimentação da extrusora.

A avaliação dos espectros FTIR na região dos grupos carbonila, que indicam a degradação do polímero, sugere que a degradação térmica e oxidativa foi mais acentuada nas amostras extrusadas do que nas amostras produzidas no evaporador tubular. Na análise de DMA foi notada uma redução no módulo de elasticidade das amostras recicladas, possivelmente por diferentes razões: degradação da cadeia polimérica na amostra extrusada e remoção de aditivos plastificantes na amostra produzida no evaporador tubular.

Na análise comparativa entre os três processos de separação do polímero/solvente, foi considerado mais vantajoso o método de vaporização do solvente em evaporador tubular, devido a produção de um material reciclado de qualidade superior e a maior simplicidade do equipamento e segurança no processamento. O material obtido por este método de reciclagem é diferente dos materiais usados atualmente pela indústria de polímeros por duas principais razões:

- a) apresenta teor de solvente residual: devido aos processos inerentes ao posterior processamento do polímero envolver o uso de calor, este teor de solvente residual presente nas amostras não deve apresentar um problema para o produto final;
- b) mantém as características do polímero similar ao material virgem: o material obtido por este método de reciclagem não apresentou degradação da cadeia polimérica, e poderia ter um uso mais nobre do que os materiais derivados do PS produzidos por meio da reciclagem mecânica, comumente utilizada, como o uso para produção de novas espumas semirrígidas.

Como sugestões para trabalhos de continuidade dos estudos desenvolvidos na presente tese de doutorado, pode ser citado:

- a) aprimoramento dos equipamentos, com uso de sistemas de captação e condensação do solvente;
- b) análise da viabilidade econômica dos processos propostos;
- c) avaliação quantitativa da remoção de diferentes aditivos, corantes e compostos solúveis no solvente.

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. 2016.

ABRE – Associação Brasileira de Embalagem. Rotulagem ambiental. Disponível em: <www.abre.org.br>. Acesso em: 12 mar. 2016.

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2014. São Paulo, 2015.

ACHORN, P.J.; FERRILLO, R.C. Comparison of Thermal Techniques for Glass Transition Measurements of Polystyrene and Cross-linked Acrylic Polyurethane Films. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 54, p. 2033-2044. 1994.

ACHHAMMER, B.G.; REINEY, M.J.; REINHART, F.W. Study of Degradation of Polystyrene, Using Infrared Spectrophotometry. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. v. 47, n.2, p. 116- 125. 1951.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 13.230. Embalagens e acondicionamentos plásticos recicláveis - Identificação e simbologia. Rio de Janeiro, 2008.

_____. NBR 15.792. Embalagem - Índice de reciclagem - Definições e método de cálculo. Rio de Janeiro, 2010.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. Sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. v. 86, p. 648–656. 2006.

BERINS, M.L. *Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry*. 5th ed. Springer Science & Business. USA, 2002.

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

_____. Ministério do Meio Ambiente. Acordo setorial para implantação do sistema de logística reversa de embalagens em geral. Brasília, 2015.

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

CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2^a edição. Editora Artliber. São Paulo, 2006.

_____. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Carlos. Editora Artliber. São Paulo, 2007.

CASSU, S.N.; FELISBERTI, M.I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.

CELLA, R.F. *Reciclagem de espumas semi-rígidas de poliestireno pela dissolução em terpenos e secagem em secador de tambor*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem. Pesquisa Ciclosoft 2014. São Paulo, 2016. Disponível em: <www.cempre.org.br>. Acesso em: 22 mar. 2016.

CHECCHINATO, F. Síntese, caracterização e incorporação via polimerização em suspensão do poliestireno de materiais bactericidas obtidos a partir da modificação estrutural do poliestireno e do poli(álcool vinílico). Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CHEMICALDICTIONARY - Chemical Dictionary Online. Disponível em: <<http://www.chemicaldictionary.org>>. Acesso em 20 mar. 2016.

CITADIN, D.G. 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: <<http://www.citrusbr.com>>. Acesso em: 02 jun. 2016.

DOW. Hansen Solubility Parameters - Esters and Derivatives. Disponível em: <<http://msdssearch.dow.com/>>. Acesso em: 06 mar. 2016.

FLORIDACHEMICAL – Florida Chemical Company, Inc. *d*-Limonene Chemical Constants. United States of America. Disponível em: <<http://www.floridachemical.com>>. Acesso em: 20 mar. 2016.

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

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

_____. Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process. *Waste Management*. v. 29, p. 1814-1818. 2009b.

GARRETT, R. Acetato de etila. Química nova interativa - Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: < <http://qnint.sbq.org.br>>. Acesso em: 22 mar. 2016.

GAVETA DO POVO. Isopor também entra na lista dos recicláveis. Disponível em: <<http://www.gazetadopovo.com.br>>. 2010

GHARAGHEIZI, F.; SATTARI, M.; ANGAJI, M.T. Effect of Calculation Method on Values of Hansen Solubility Parameters of Polymers. *Polymer Bulletin* v. 57, p. 377–384. 2006.

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.

GUTIÉRREZ, C. et al. The Selective Dissolution Technique as Initial Step for Polystyrene Recycling. *Waste and Biomass Valorization* v. 4, p. 29–36. 2013

HADI, A.J.; NAJMULDEEN, G.F.; AHMED, I. Polyolefins Waste Materials Reconditioning Using Dissolution/Reprecipitation Method. *APCBEE Procedia*. v. 3, p. 281–286. 2012.

HANSEN, C.M. The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient. Danish Technical Press. Copenhagen, 1967.

_____. Hansen solubility parameters: a user's handbook. 2nd ed. Taylor & Francis Group, 2007.

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

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

HEARON, K. et al. A High-Performance Recycling Solution for Polystyrene Achieved by the Synthesis of Renewable Poly(thioether) Networks Derived from D-Limonene. *Advanced Materials*. v. 26, p. 1552–1558. 2014

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.

_____. A Model Process for the Solvent Recycling of Polystyrene. *Polymer engineering and science*. v. 28, p. 534-537. 1988.

KAWANO, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Carlos. Editora Artliber. p. 17-40. 2007.

KLODT, R.; GOUGEON, B. Particle Foam Based on Expandable Polystyrene (EPS). In: SCHEIRS, J.; PRIDDY, D. *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.

LORANDI, N.P.; CIOFFI, M.O.H.; ORNAGHI JÚNIOR, H. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. *SCIENTIA CUM INDUSTRIA*. V. 4, N.13, p.48-60. 2016.

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

MELLO, I.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.

MENDIETA-TABOADA, O.; CARVALHO, R.A.; SOBRAL, P.J.A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. *Química Nova*, v. 31, n. 2, p. 384-393, 2008.

MESQUITA, A.S. Obtenção e caracterização de embalagens antiestáticas para componentes eletrônicos à base de poli(tereftalato de etileno) carregado com negro de fumo. Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Mestrado Profissional em Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo, 2014.

MILLER-CHOU, B.A.; KOENIG, J.L. A review of polymer dissolution. *Progress in Polymer Science*. v. 28, p. 1223–1270. 2003.

NEVES, C.H. Estudo do processo produtivo do poliestireno utilizando água como agente de expansão física: controle da granulometria e morfologia do polímero. Dissertação (Mestrado 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. 2016.

_____. Ethyl Acetate. United States of America. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov>>. Acesso em: 11 abril. 2017.

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. 1998a.

_____. A New Recycling System for Expanded Polystyrene using a Natural Solvent. Part 2. Development of a Prototype Production. *System Packaging Technology and Science*, v. 11, p. 29–37. 1998b.

_____. A New Recycling System for Expanded Polystyrene using a Natural Solvent. Part 3. Life Cycle Assessment. System Packaging Technology and Science, v. 11, p. 39–44. 1998c.

NOGUCHI, T.; MIYASHITA, M.; WATANABE H. Mechanical Properties of Polystyrene Recycled Using *d*-Limonene. The Chemical Society of Japan. Japan, 1999.

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.

PAPASPYRIDES, C.D.; POULAKIS, J.G.; VARELIDES, P.C. A model recycling process for low density polyethylene. Resources, Conservation and Recycling. v. 12, p. 177-184. 1994.

PAPPA, G. et al. The selective dissolution/precipitation technique for polymer recycling: a pilot unit application. Resources, Conservation and Recycling. v. 34, p. 33–44. 2001.

PRICE, D. M. Thermomechanical, dynamic mechanical and dielectric methods. In: HAINES, P. J. Principles of thermal analysis and calorimetry. Royal Society of Chemistry. Great Britain. 2002

RIBEIRO, V. F; DOMINGUES JÚNIOR, 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.

SCHEIRS, J. 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, R. 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.

_____. 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.

SHIKATA, S. et al. Dissolution of polystyrene into cyclic monoterpenes present in tree essential oils. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, n. 13, p.127–130, 2011.

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

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

TERMOTÉCNICA. Programa Reciclar EPS. Disponível em: <<http://www.reciclareps.com.br/reciclagem>>. Acesso em: 13 mar. 2016.

TURKU, I. et al. Characterization of plastic blends made from mixed plastics waste of different sources. *Waste Management & Research*. v. 35, n. 2, p. 200-206. 2016.

ULRICH, H. Introduction to Industrial Polymers. Hanser Publishers. Germany, 1982.

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

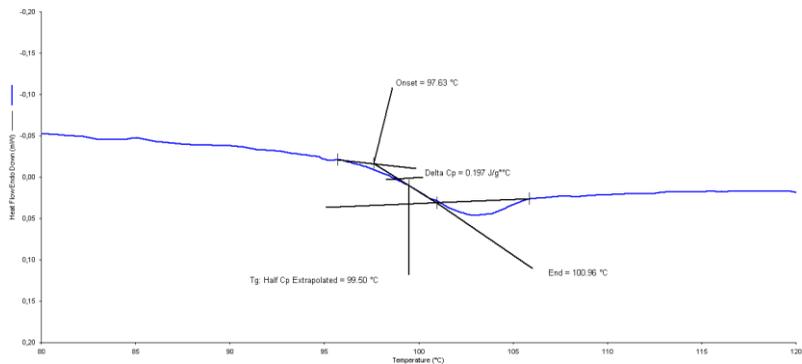
WINTERLING, H.; SONNTAG, N. Rigid Polystyrene Foam (EPS, XPS). *Kunststoffe international*. v.10, p. 18-21. 2011.

WORZAKOWSKA, M. Thermal and mechanical properties of polystyrene modified with esters derivatives of 3-phenylprop-2-en-1-ol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 121, p. 235–243. 2015.

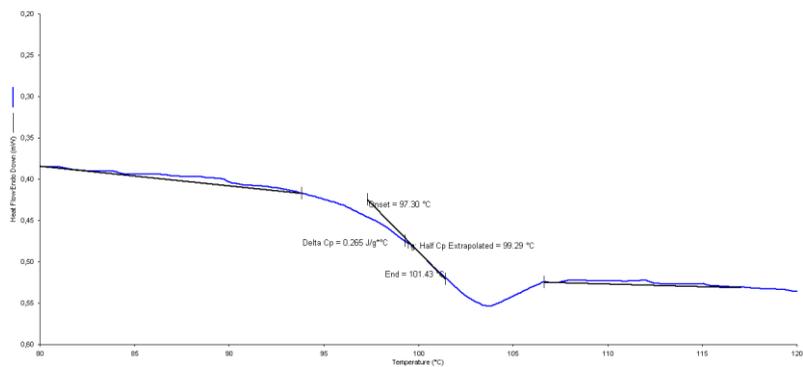
8. ANEXOS

Gráficos obtidos no *software* do equipamento de DSC.

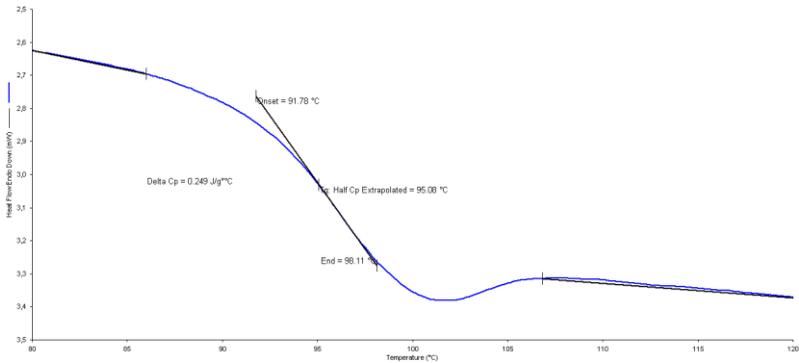
Amostra 1: XPS controle.



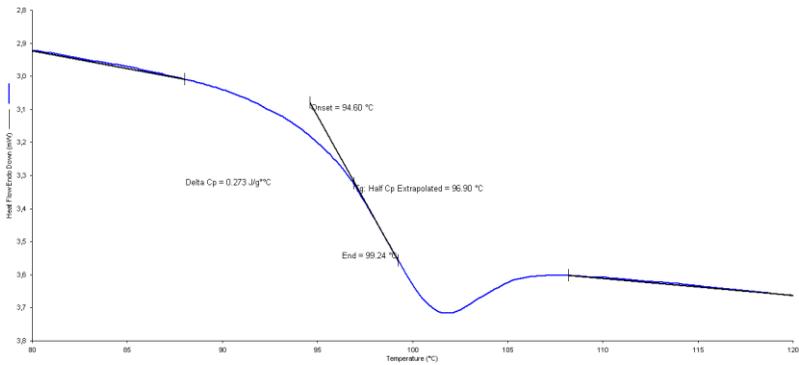
Amostra 2: XPS reciclado, obtido no evaporador tubular, 35% PS, primeira reciclagem.



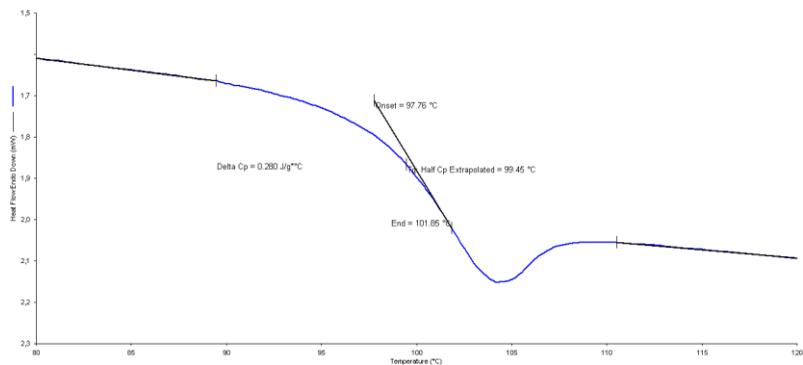
Amostra 3: XPS reciclado, obtido na extrusora, 35% PS, primeira reciclagem.



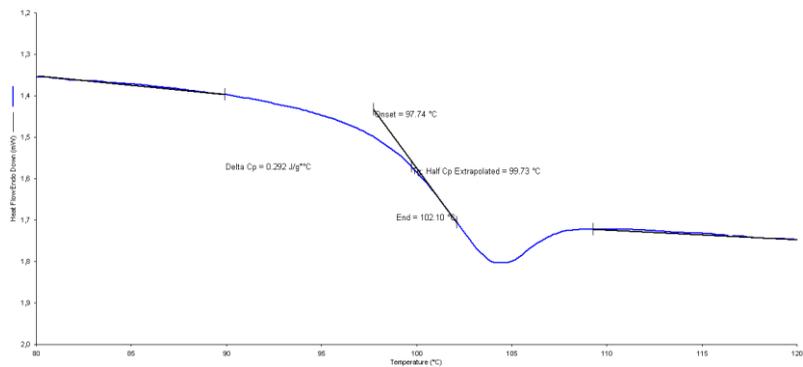
Amostra 4: PS controle.



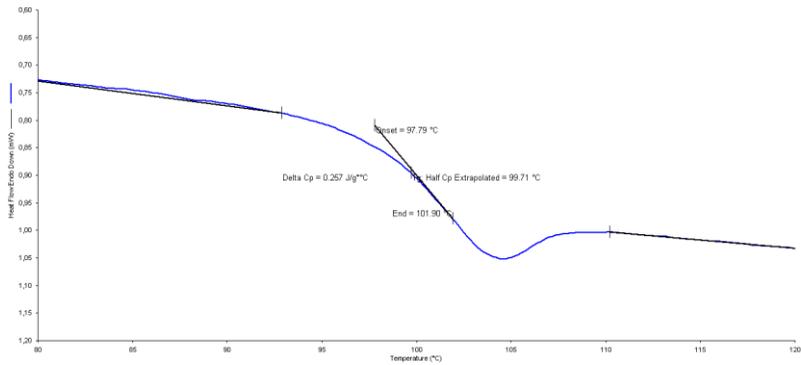
Amostra 5: PS reciclado, obtido no evaporador tubular, 27% PS, primeira reciclagem.



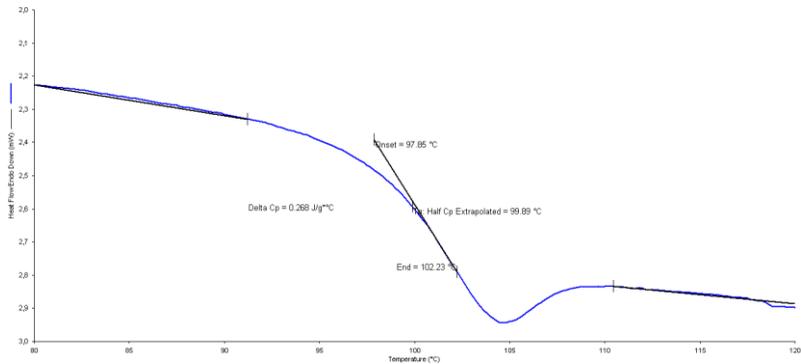
Amostra 6: PS reciclado, obtido no evaporador tubular, 27% PS, terceira reciclagem.



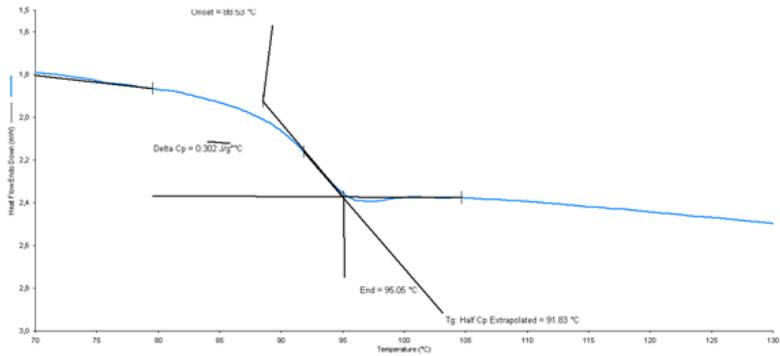
Amostra 7: PS reciclado, obtido no evaporador tubular, 35% PS, primeira reciclagem.



Amostra 8: PS reciclado, obtido no evaporador tubular, 35% PS, terceira reciclagem.



Amostra 9: PS reciclado, obtido na extrusora, 35% PS, primeira reciclagem.



Amostra 10: PS reciclado, obtido na extrusora, 35% PS, terceira reciclagem.

