



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GUILHERME DAVI MUMBACH

**AVALIAÇÃO DA RECICLAGEM DE RESÍDUOS POLIESTIRÊNICOS
PELO MÉTODO DE DISSOLUÇÃO**

FLORIANÓPOLIS-SC

2022

Guilherme Davi Mumbach

**AVALIAÇÃO DA RECICLAGEM DE RESÍDUOS POLIESTIRÊNICOS PELO
MÉTODO DE DISSOLUÇÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Coorientador: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Florianópolis-SC
2022

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

Mumbach, Guilherme Davi

Avaliação da Reciclagem de Resíduos Poliestirênicos pelo
Método de Dissolução / Guilherme Davi Mumbach ;
orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado,
coorientador, Ariovaldo Bolzan, 2022.
131 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Reciclagem de materiais
poliestirênicos. 3. Dissolução de polímeros em solventes. 4.
Polimerização in situ. I. Machado, Ricardo Antonio
Francisco . II. Bolzan, Ariovaldo . III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. IV. Título.

Guilherme Davi Mumbach

Avaliação da Reciclagem de Resíduos Poliestirênicos pelo Método de Dissolução

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Bruno Francisco Oechsler, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Luiz Fernando Belchior Ribeiro, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Bruno München Wenzel, Dr.
Universidade Federal da Fronteira Sul

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Prof^ª. Débora de Oliveira, Dr^ª.
Coordenadora – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr.
Orientador – Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ariovaldo Bolzan, Dr
Coorientador – Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis-SC, 2022.

Dedico este trabalho aos meus
queridos pais: Guido e Cerlene, e
irmãos: Kleiton e Cassiana.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom de vida e por ter iluminado o meu caminho durante todos esses anos, por ter me dado saúde, força, persistência, sabedoria e humildade.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade. Aos funcionários do CPGENQ, principalmente ao funcionário Edevilson da Silva, pelo seu profissionalismo.

A CAPES, pelo apoio financeiro de parte desta pesquisa.

Ao Professor Ricardo Antonio Francisco Machado, pela orientação, apoio e valiosas contribuições para este trabalho.

Ao Professor Ariovaldo Bolzan, pela coorientação e por sempre estar pronto para me auxiliar com toda a sua sabedoria, paciência e interesse em repassar seus conhecimentos e pela confiança e credibilidade empregada.

Aos meus pais Guido e Cerlene, irmãos Kleiton e Cassiana, que me incentivaram nos momentos difíceis.

A Luana, que se mostrou muito parceira e compreensiva durante o período do doutorado, e por sempre me incentivar a ser a melhor versão de mim.

Aos grandes amigos Zé, Jean e Bruno por estarem sempre prontos e dispostos a trocar ideias com seus conhecimentos e valiosas sugestões.

A todos(as) os(as) amigos(as) do grupo LCP: Ricardo, Lucas, Letícia, Rafael, Yuri, Eduardo, Rodrigo e que estiveram presente durante esta etapa de minha vida, e que deles obtive apoio, paciência e muita amizade.

E a todos, que embora não citados, de uma forma ou outra contribuíram com este trabalho.

*O conhecimento torna a
alma jovem e diminui a
amargura da velhice.*

*Colhe, pois, a
sabedoria. Armazena
suavidade para o
amanhã.*

Leonardo da Vinci

RESUMO

A célere evolução tecnológica dos materiais plásticos os tornou cruciais no estilo de vida moderno e adquirem cada vez mais aplicações e relevância entre os produtos comercializados, o que gera um elevado consumo. O poliestireno (PS) é um termoplástico amorfo utilizado em diversos setores industriais, devido às suas propriedades tais como boa processabilidade e baixo custo. Também é utilizado na forma de espumas semirrígidas e como composto principal em copolímeros. Atrélado ao elevado consumo está a alta geração de resíduos que, como os materiais plásticos possuem uma difícil decomposição em meio natural, podem ocasionar graves problemas ambientais originados pela disposição inadequada. Atualmente as espumas semirrígidas de poliestireno, tais como poliestireno expandido (EPS) e poliestireno extrudado (XPS), possuem uma logística reversa onerosa devido à baixa massa específica e são responsáveis pela ocupação de fração considerável do volume dos aterros no Brasil. Em consonância com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), uma das alternativas para mitigar esses impactos negativos, são os processos de reciclagem disponíveis para o PS. Um destes, o método de reciclagem que ocorre por meio da dissolução do polímero em solvente, apresenta expressivas vantagens em relação aos demais, como utilização de solventes renováveis, facilidade na filtração do polímero dissolvido, redução de volume no caso de espumas semirrígidas de PS, material reciclado com características muito similares ao polímero padrão e baixa geração de resíduos durante o processo. Com a finalidade de agregar valor ao resíduo e mitigar impactos ambientais, a dissolução do polímero em estireno (monômero do poliestireno) seguido pela polimerização, emerge como uma atrativa alternativa para reciclar poliestireno e derivados. Inicialmente, o polímero será dissolvido em estireno, seguido pela polimerização da solução de estireno/poliestireno. Este estudo teve como objetivo principal avaliar a reciclagem de poliestireno expandido (EPS) e poliestireno de alto impacto (HIPS) por meio da dissolução em estireno, seguido da polimerização em suspensão e da polimerização em massa. Foram conduzidos ensaios experimentais de reometria da solução a ser polimerizada, conversão do monômero (com 50% em massa de resíduo na fase orgânica) e distribuição de tamanho de partícula. O material reciclado foi caracterizado quanto à massa molar média (M_w), à temperatura de transição vítrea (T_g), propriedades mecânicas, propriedades térmicas, composição química e morfologia das partículas. Os resultados obtidos em escala bancada, indicam uma boa reciclabilidade e propriedades similares aos polímeros padrões, tais como massa molar, viscoelasticidade e estabilidade térmica. Neste sentido, essa metodologia apresenta grande potencial de ser implantada na indústria, e assim poderá ocorrer um significativo impacto na redução de resíduos destinados para aterros, economia de recursos petroquímicos, fortalecimento de cooperativas de catadores e indústrias de reciclagem, estendendo os reflexos positivos para a sociedade em geral.

Palavras-chave: Reciclagem, poliestireno, solventes, dissolução, polimerização.

ABSTRACT

The rapid technological evolution of plastic materials has made them crucial in the modern lifestyle and they are acquiring more and more applications and relevance among the commercialized products, which generates a high consumption. Polystyrene (PS) is an amorphous thermoplastic used in several industrial sectors, due to its properties such as good processability and low cost. It is also used in the form of semi-rigid foams and as a main compound in copolymers. Linked to this high consumption, there is also a high waste generation that, as plastic materials are difficult to decompose in natural environments, may cause serious environmental problems as a consequence of improper disposal. Currently, semi-rigid polystyrene foams, such as expanded polystyrene (EPS) and extruded polystyrene (XPS), have expensive reverse logistics due to their low specific mass and are responsible for occupying a considerable fraction of the volume of landfills in Brazil. In line with the National Solid Waste Policy (PNRS), one of the alternatives to mitigate these negative impacts are the recycling processes available for PS. One of these, the recycling method that occurs through the dissolution of the polymer in solvent, has significant advantages over the others, such as the use of non-toxic solvents, easy filtration of the dissolved polymer, volume reduction in the case of semi-rigid PS foams, recycled material with characteristics very similar to the standard polymer and low waste generation during the process. In order to add value to the waste and mitigate environmental impacts, the dissolution of the polymer in styrene (polystyrene monomer) followed by polymerization emerges as an attractive alternative for recycling polystyrene and its derivatives. Initially, the polymer will be dissolved in styrene, followed by polymerization of the styrene/polystyrene solution. This study aimed to evaluate the recycling of expanded polystyrene (EPS) and high impact polystyrene (HIPS) through styrene dissolution followed by suspension polymerization and bulk polymerization. Experimental tests were carried out on the rheometry of the solution to be polymerized, monomer conversion (with 50% in mass of residue in the organic phase) and particle size distribution. The recycled material was characterized by mean molar mass (M_w), glass transition temperature (T_g), mechanical properties, thermal properties, vibrational absorption infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The results obtained in bench scale indicate good recyclability and properties similar to standard polymers, such as molar mass, viscoelasticity and thermal stability. In this sense, this methodology has a great potential to be implemented in the industry, and thus, there may be a significant impact on the reduction of waste destined for landfills, economy of petrochemical resources, strengthening of cooperatives of collectors and recycling industries, extending the positive reflexes for the society in general.

Keywords: Recycling, polystyrene, solvents, dissolution, polymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Diagrama conceitual do trabalho.	24
Figura 2.1 - Produção global, uso e destinação de resinas poliméricas, fibras sintéticas e aditivos (1950 até 2015).	26
Figura 2.2 - Representação das frações mássicas de resíduos plásticos gerados no mundo. ...	27
Figura 2.3 - Estimativa dos principais resíduos sólidos descartados no Brasil.	28
Figura 2.4 - Esquema ilustrativo dos tipos de reciclagem de resíduos plásticos.	29
Figura 2.5 - Método de separação pela diferença de densidade em meio aquoso aplicado para recuperação de resíduos poliméricos.	31
Figura 2.6 - Representação esquemática do reator utilizado para testes de pirólise de resíduo plástico proveniente da reciclagem do papel para obter o óleo pirolítico.	32
Figura 2.7 - Esquema da relação entre propriedades do PS e derivados.	35
Figura 2.8 - Estrutura molecular do mero de poliestireno, polibutadieno e poliácridonitrila. ..	37
Figura 2.9 - Esquema da composição das camadas superficiais do polímero durante a dissolução em solvente.	38
Figura 2.10 - Evolução dos modelos de solubilidade de polímeros.	40
Figura 2.11 - Esquema da esfera de solubilidade de Hansen.	42
Figura 2.12 - Poliestireno expandido (EPS) dissolvido por <i>d</i> -limoneno nos tempos de 0s, 30s e 180s.	44
Figura 2.13 - Comparativo dos resultados da ACV para emissões de CO ₂ e consumo energético.	45
Figura 2.14 - Filme de (a) PS reciclado a partir da dissolução em <i>d</i> -limoneno e separação em (b) secador de tambor.	46
Figura 2.15 - Diagrama esquemático do processo de dissolução seguido de precipitação e polímero reciclado.	47
Figura 2.16 - Esquema em ciclo fechado da reciclagem do poliestireno por meio da dissolução em acetato de etila, seguido por extrusão.	49
Figura 2.17 - Esquema da reciclagem do poliestireno por evaporador tubular.	50
Figura 2.18 - Resultados do DMA do PS padrão, PS reciclado 3x por extrusão e PS reciclado 3x por evaporador tubular para: módulo elástico (E'), módulo de perda (E'') e amortecimento mecânico (tan d).	51
Figura 2.19 - Representação esquemática do sistema de polimerização em suspensão.	53
Figura 2.20 - Conversões atingidas durante as reações de polimerização para diferentes percentuais de XPS (0%, 2,5%, 5% e 10%) adicionados em cada solução.	55
Figura 2.21 - Imagem obtida do HIPS por (a) microscopia eletrônica de transmissão (MET) e (b) forma binária da imagem obtida por processamento digital de imagem.	56
Figura 2.22 - (A) comportamento dos fluidos em relação aos perfis de tensão de cisalhamento e em função da taxa de cisalhamento para (B) independentes e (C) dependentes do tempo. ..	60
Figura 3.1 - Representação esquemática do aparato experimental utilizado para dissolução do resíduo e polimerização em suspensão.	69
Figura 4.1 - Comportamento da (a) viscosidade e (b) tensão de cisalhamento de amostras compostas por poliestireno e estireno (13,1%, 20%, 30%, 40% e 46,8% de EPS em massa) como função da taxa de cisalhamento.	78
Figura 4.2 - Ajuste dos modelos reológicos aos dados experimentais obtidos em reômetro de torque para as soluções compostas por estireno e resíduo de EPS.	80

Figura 4.3 - Comportamento reológico durante o aumento e diminuição da taxa cisalhante para as soluções de estireno com concentrações mássicas de EPS de (a) 13,1%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40% e (e) 46,8%.....	81
Figura 4.4 - Comportamento da dissolução de resíduo (EPS e HIPS) em estireno como função da variação de temperatura, aplicada a uma taxa de 40 °C h ⁻¹	83
Figura 4.5 - Perfil de polimerização ^a em suspensão de uma solução composta por monômero de estireno e resíduo de EPS e HIPS.	84
Figura 4.6 - Poliestireno reciclado a partir da polimerização em suspensão de uma solução de estireno contendo 40% de resíduo de EPS.	85
Figura 4.7 - Distribuição do tamanho de partículas (µm) de PS reciclado por meio da polimerização em suspensão.	87
Figura 4.8 - Superfície resposta para a fração mássica das partículas recicladas a partir da polimerização em suspensão de PS com diâmetro entre 425 e 1400 µm.	88
Figura 4.9 - Diagrama de Pareto e correlação entre valores observados e preditos para (a-b) d ₁₀ e (c-d) d ₄₃	89
Figura 4.10 - Avaliação da superfície resposta para Y ₃ : diâmetro médio de Sauter (d ₃₂).....	90
Figura 4.11 - (a) Índice de polidispersão, (b) d ₁₀ , d ₃₂ , d ₄₃ e (c) distribuição do tamanho de partículas (DTP) do material polimerizado em suspensão* com 50% e 55% de resíduo de EPS.	92
Figura 4.12 - Distribuição da massa molecular para o EPS e materiais reciclados obtidos pela polimerização em suspensão.	93
Figura 4.13 - Resultados DMA para o resíduo de EPS e PS reciclado por polimerização em suspensão.....	95
Figura 4.14 - Espectros de FTIR das (a) amostras de resíduo de EPS e PS reciclado por polimerização em suspensão com (b) identificação da fase amorfa.....	96
Figura 4.15 - Curva termogravimétrica e derivada termogravimétrica para o resíduo de EPS e PS reciclado por polimerização em suspensão.	97
Figura 4.16 - Resultados das corridas experimentais (1 a 8) para M _w e PI do PS reciclado por dissolução de resíduo de EPS em estireno seguido por polimerização em massa, realizados em duplicata ((--)) primeiro ponto, e (-) segundo ponto para o mesmo ensaio).	99
Figura 4.17 - Resultados das corridas experimentais (9 a 16) para M _w e PI do PS reciclado por dissolução de resíduo de EPS em estireno seguido por polimerização em massa, realizados em duplicata ((--))primeiro ponto, e (-) segundo ponto para o mesmo ensaio).	100
Figura 4.18 - Gráfico superfície resposta para o M _w do PS reciclado por meio da polimerização em massa: (a) BPO e temperatura; (b) BPO e resíduo de EPS; e (c) temperatura e resíduo de EPS.	101
Figura 4.19 - Relação entre (a) valores observados vs. valores preditos e (b) o efeito das variáveis independentes na resposta (Z ₁ - M _w do PS reciclado) é quantificado por meio do gráfico de Pareto. A magnitude dos efeitos é representada por barras horizontais e representam efeitos estatisticamente significativos, com 95% de significância, quando cruzam a linha do valor p.	103
Figura 4.20 - (a) M _w , PI e (b) distribuição da massa molecular para o resíduo de EPS, PS virgem (0%) e PS reciclado (20%, 40%, 60% e 80% em massa) por meio do processo de dissolução em estireno seguido pela polimerização em massa*	104
Figura 4.21 - (a) Índice de polidispersão, (b) d ₁₀ , d ₃₂ , d ₄₃ e (c) DTP para o HIPS _(R) reciclado a partir da dissolução de copos plásticos em estireno seguido pela polimerização em suspensão.	106

Figura 4.22 - (a) Índice de polidispersão, (b) d_{10} , d_{32} , d_{43} e (c) DTP para o HIPS _(S) reciclado (PB: 8 wt.%) por meio da dissolução em estireno seguida da polimerização em suspensão.	107
Figura 4.23 - M_w e PI para o resíduo de HIPS, HIPS reciclado, HIPS sintetizado (PB: 8 wt.%), HIPS reciclado (PB: 8 wt.%) e PS sintetizado por polimerização em suspensão.	108
Figura 4.24 - Curvas de resistência à tração e alongação na ruptura obtidas por análise no texturômetro dos corpos de prova do resíduo de HIPS, HIPS reciclado e HIPS (PB: 8%) obtidos por polimerização em suspensão.	109
Figura 4.25 - Espectros de FTIR das amostras de PS, resíduo de HIPS e HIPS reciclado por polimerização em suspensão.	110
Figura 4.26 - TG e DTG para o resíduo de HIPS, HIPS reciclado por polimerização em suspensão e PS padrão.	111
Figura 4.27 - MEV do HIPS reciclado por polimerização em suspensão contendo 50% de resíduo.	112
Figura 4.28 - (a) M_w , PI e (b) distribuição da massa molecular para resíduo, HIPS virgem (0%) e HIPS reciclado (20%, 40%, 60% e 80% em massa) por polimerização em massa *	114
Figura 4.29 - Relação entre propriedades do poliestireno reciclado, custos com insumos e margem de lucro, contrapondo os métodos de reciclagem por polimerização em suspensão e polimerização em massa.	116
Figura 4.30 - Relação entre propriedades do poliestireno de alto impacto reciclado, custos com insumos e margem de lucro, contrapondo os métodos de reciclagem por polimerização em suspensão e polimerização em massa.	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Dados reportados na literatura sobre as propriedades apresentadas pelo poliestireno (PS).....	33
Tabela 2.2 - Descrição e esquema ilustrativo sobre a taticidade do poliestireno.	34
Tabela 2.3 - Propriedades do poliestireno e copolímeros.....	36
Tabela 2.4 - Dados da literatura sobre solventes e métodos de precipitação aplicados ao poliestireno.	39
Tabela 2.5 - Características do <i>d</i> -limoneno.	43
Tabela 2.6 - Propriedades do acetato de etila.	48
Tabela 2.7 - Características do PS controle e PS reciclado pelo método de separação por extrusão e separação em evaporador tubular após 3 ciclos de reciclagem.	51
Tabela 2.8 - Características do estireno.....	52
Tabela 2.9 - Parâmetros utilizado na polimerização da solução composta por poliestireno e estireno.	54
Tabela 3.1 - Planejamento fracionado corrotacional (4 fatores, 5 níveis, 3 repetições do ponto central) dos experimentos realizados para reciclagem do resíduo de EPS utilizando o método de polimerização em suspensão.	67
Tabela 3.2 - Valores codificados e reais do planejamento fracionado com composto central corrotacional para 5 níveis e 4 fatores: X ₁ - EPS (%); X ₂ - Rotação (RPM); X ₃ - Holdup (%); e X ₄ - PVP (g L ⁻¹).	68
Tabela 3.3 - Condições dos experimentos realizados para reciclagem de HIPS _R (Resíduo)....	70
Tabela 3.4 - Condições dos experimentos realizados para reciclagem de HIPS _S (Sintético, 8% de PB).	70
Tabela 3.5 - Delineamento para composto central ortogonal para polimerização em massa com variáveis reais e codificadas: W ₁ -temperatura (°C); W ₂ - BPO (% _{est.}); e W ₃ - resíduo de EPS.	71
Tabela 3.6 - Tempos de meia vida para iniciadores, de acordo com a temperatura.	73
Tabela 4.1 - Avaliação do ajuste* de modelos lineares e não lineares aos dados experimentais do ensaio de reometria para amostras compostas de poliestireno e estireno.....	79
Tabela 4.2 - Delineamento fracionado para composto central e os resultados experimentais, preditos e resíduo para as variáveis respostas.	86
Tabela 4.3 - Coeficientes de regressão para a fração mássica entre 425-1400 µm, d ₁₀ , d ₃₂ e d ₄₃	91
Tabela 4.4 - Resultados da análise da massa molar média ponderal, Índice de Polidispersão e temperatura de transição vítrea do resíduo de EPS e de PS reciclado por polimerização em suspensão.	94
Tabela 4.5 - Resultados do delineamento experimental com composto central ortogonal para os valores experimentais de reciclagem de EPS por polimerização em massa, preditos e resíduos.	98
Tabela 4.6 - Resultados MEV-EDS para a composição do resíduo de HIPS e o HIPS reciclado por polimerização em suspensão.	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ABS	Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)
ACV	Avaliação do ciclo de vida
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Refletância total atenuada, do inglês <i>Attenuated total reflectance</i>
BPO	Peróxido de benzoíla
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorimetria de Varredura Diferencial
DTP	Distribuição do tamanho de partículas
EPS	Poliestireno expandido
ER	Elongação na ruptura
FTIR	Espectrofotometria por Transformada de Fourier
GPSS	Poliestireno de propósito geral
GPC	Comatografia de permeação em gel
HIPS	Poliestireno de alto impacto
HPLC	do inglês <i>High Performance Liquid Chromatograph</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Normas brasileiras
OPS	Poliestireno orientado
PB	Polibutadieno
PE	Ponto de ebulição
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PI	Índice de Polidispersão
PNRS	Política Nacional dos Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTB	Peróxido de terc-butila
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVP	Poli(vinil pirrolidona)
RED	Coefficiente relativo de força inter atômica, do inglês <i>relative energy difference</i>
RT	Resistência à tração
SAN	Poli(acrilonitrila-estireno)
SBS	Poli(butadieno-estireno)
XPS	Poliestireno extrudado

LISTA DE SÍMBOLOS

τ	Tensão cisalhante
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
μ	Potencial químico
μ	Viscosidade
μ_f	Viscosidade efetiva
k	Índice de consistência do fluido
σ	Índice de dispersão
ϕ_i	Fração em volume da espécie i
$\Delta\mu$	Variação do potencial químico
$\Delta E_{(np)}$	Contribuições apolares para a energia de vaporização
$\Delta E_{(p)}$	Contribuições polares para a energia de vaporização
ΔG_m	Variação da energia livre de Gibbs
$\Delta_m H$	Entalpia da mistura
ΔH_m	Variação da entalpia de fusão
$\Delta\phi_i$	Fração mássica da amostra retida pela peneira
d_{10}	Média linear dos diâmetros
d_{32}	Média superficial dos diâmetros ou diâmetro médio de Sauter
d_{43}	Média volumétrica dos diâmetros
\overline{D}_i	Média dos diâmetros
E'	Módulo elástico
E''	Módulo de dissipação viscosa
E_i	Energia de atração (coesão) da espécie i
G	Energia livre de Gibbs
Gt	Gigatonelada
H	Entalpia
L	Comprimento
M_n	Massa molecular média numérica
Mt	Megatonelada
M_w	Massa molecular média ponderal
n	Índice da lei de potências
N_x	Número de moléculas do polímero
r	Raio do núcleo
R_0	Raio da esfera
R_a	Diferença dos contributos de energias coesivas entre o polímero e o solvente
S	Entropia
T	Temperatura
t	Tempo
$\tan(\delta)$	Amortecimento mecânico
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão

U	Energia interna
V	Volume
δ	Parâmetro de solubilidade
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVOS.....	23
1.1.1	Objetivos específicos.....	23
1.2	DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO	24
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	25
2.1	RESÍDUOS SÓLIDOS.....	25
2.2	TIPOS DE RECICLAGEM.....	29
2.2.1	Reciclagem primária	29
2.2.2	Reciclagem secundária.....	30
2.2.3	Reciclagem terciária.....	31
2.2.4	Recuperação energética	32
2.3	POLIESTIRENO.....	33
2.3.1	Poliestireno de propósito geral.....	35
2.3.2	Espumas semirrígidas	35
2.3.3	Copolímeros	36
2.4	DISSOLUÇÃO DE MATERIAIS POLIESTIRÊNICOS EM SOLVENTE	37
2.4.1	Modelos de solubilidade.....	40
<i>2.4.1.1</i>	<i>Modelo do parâmetro de Hildebrand.....</i>	<i>40</i>
<i>2.4.1.2</i>	<i>Modelo do parâmetro de Prausnitz e Blanks.....</i>	<i>41</i>
<i>2.4.1.3</i>	<i>Modelo do parâmetro de Hansen.....</i>	<i>42</i>
<i>2.4.1.4</i>	<i>Modelos Multiparâmetros.....</i>	<i>43</i>
2.4.2	Técnicas de reciclagem com dissolução em <i>d</i>-limoneno.....	43
2.4.3	Técnicas de reciclagem com dissolução em acetato de etila	48
2.4.4	Técnicas de reciclagem com dissolução em estireno	52
2.4.5	Reciclagem de HIPS por dissolução em estireno.....	56
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	57
2.5.1	Reometria	57
2.5.2	Perfil de conversão do monômero.....	60
2.5.3	Massa molecular média.....	61
2.5.4	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.....	62
2.5.5	Análise dinâmico-mecânica	62
2.5.6	Ensaio de tração.....	63
2.5.7	Microscopia eletrônica	63

2.6	ANÁLISE CRÍTICA DA RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIESTIRÊNICOS	64
3	MATERIAIS E MÉTODOS	66
3.1	MATERIAL	66
3.1.1	Materiais poliméricos	66
3.1.2	Reagentes	66
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENÇÃO..	66
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE POLIMERIZAÇÃO EM MASSA	70
3.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	71
3.4.1	Reometria rotacional	71
3.4.2	Perfil de dissolução em função da variação de temperatura	72
3.4.3	Cinética de polimerização	72
3.4.4	Distribuição granulométrica	73
3.4.5	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	74
3.4.6	Análise termogravimétrica	74
3.4.7	Cromatografia líquida de permeação em gel	74
3.4.8	Análise dinâmico-mecânica	75
3.4.9	Testes de resistência à tração e alongação na ruptura	75
3.4.10	Microscopia eletrônica de varredura	76
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1	EFEITOS REOLÓGICOS DEVIDO AO INCREMENTO DE EPS NA SOLUÇÃO ..	77
4.2	PERFIL DE DISSOLUÇÃO	82
4.3	CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DO PS E HIPS EM SUSPENSÃO	83
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO PS OBTIDO PELA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	84
4.4.1	Tamanho de partícula de PS obtida pela polimerização em suspensão	84
4.4.2	Caracterização estrutural do PS reciclado por polimerização em suspensão	92
4.4.3	Propriedades mecânicas do PS reciclado por polimerização em suspensão	94
4.4.4	Caracterização químicas do PS reciclado por polimerização em suspensão	95
4.4.5	Análise termogravimétricas do PS reciclado por polimerização em suspensão	96
4.5	CARACTERIZAÇÃO DO PS OBTIDO PELA POLIMERIZAÇÃO EM MASSA	97
4.6	CARACTERIZAÇÃO DO HIPS OBTIDO PELA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	105
4.6.1	Composição do resíduo de HIPS e do HIPS reciclado por polimerização em suspensão	105
4.6.2	Tamanho de partícula de HIPS obtidas pela polimerização em suspensão	105

4.6.3	Propriedades moleculares do HIPS reciclado por polimerização em suspensão ...	107
4.6.4	Propriedades mecânicas do HIPS reciclado por polimerização em suspensão	109
4.6.5	Propriedades químicas do HIPS reciclado por polimerização em suspensão ..	109
4.6.6	Propriedades termogravimétricas do HIPS reciclado por polimerização em suspensão ..	110
4.6.7	Propriedades morfológicas do HIPS reciclado por polimerização em suspensão..	111
4.7	CARACTERIZAÇÃO DO HIPS OBTIDO PELA POLIMERIZAÇÃO EM MASSA	113
4.8	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MÉTODOS DE RECICLAGEM	115
5	CONCLUSÃO	118
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	120
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121

1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos desempenham um importante papel no estilo de vida moderno devido a sua versatilidade, baixa massa e custo de produção (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Entretanto, o consumo desenfreado gera preocupações ambientais e motiva a reciclagem como medida para um desenvolvimento sustentável (AL-SALEM et al., 2017). O poliestireno (PS) é um polímero versátil e muito utilizado em espumas semirrígidas, tais como poliestireno expandido (EPS) e poliestireno extrudado (XPS), (CELLA et al., 2018) e em copolímeros, como exemplo o poliestireno de alto impacto (HIPS) e poli(estireno-butadieno-estireno) (SBS) (MASOOD et al., 2017; VAZQUEZ; BARBOSA, 2017). Os maiores geradores de resíduo de EPS no Brasil são instituições públicas, privadas, residências e varejistas, que consomem 93 mil toneladas por ano (TOGNATO DE OLIVEIRA; MENDES LUNA; CAMPOS, 2019). A disposição desse material gera problemas ambientais devido ao seu longo tempo de degradação na natureza e aumenta os custos com aterro industrial, diminuindo as áreas disponíveis para essa finalidade (MAHARANA; NEGI; MOHANTY, 2007). Esses impactos são agravados quando o material está na forma expandida, devido à baixa densidade específica das espumas de poliestireno (podendo ser inferior a 20 kg m^{-3}), o que encarece a logística e disposição final em aterro (CELLA et al., 2018; GARCÍA et al., 2009a; GUTIÉRREZ et al., 2013).

As espumas semirrígidas de poliestireno, EPS e XPS, são muito utilizadas na indústria de embalagens e descartáveis devido à propriedades como leveza, resistência à umidade, durabilidade, boa resistência mecânica, isolamento térmico e acústico (GARCÍA et al., 2009b). Entre os gargalos da reciclagem pós-consumo deste material citam-se o transporte oneroso devido à baixa massa específica, assim como a contaminação do material coletado. Aliado a isso, a falta de conhecimento sobre a existência de tecnologias de reciclagem, bem como políticas relacionadas ao fortalecimento do mercado de materiais reciclados, são aspectos desafiadores que motivam o desenvolvimento de processos eficientes e sustentáveis ambientalmente que visem a reciclagem desses materiais (TOGNATO DE OLIVEIRA; MENDES LUNA; CAMPOS, 2019).

Atualmente, existem quatro principais rotas descritas na literatura para a reciclagem de polímeros: recuperação direta sem modificação do polímero que está isento de contaminantes (reciclagem primária) ou pós-consumo (reciclagem secundária), reciclagem terciária ou química na qual o plástico volta a ser um produto petroquímico ou monômero e a recuperação da energia do material, que também é conhecida como reciclagem quaternária

(MUMBACH et al., 2019a). A emissão de efluentes com compostos tóxicos para a atmosfera geram resistência da sociedade contra a incineração de materiais plásticos (CELLA et al., 2018; MUMBACH et al., 2019b). Diversos trabalhos reportados na literatura investigaram a reciclagem de plásticos pós-consumo utilizando rotas térmicas, termoquímicas ou químicas, as quais envolvem compostos tóxicos e processos onerosos, enquanto rotas que utilizam processos que requerem fornecimento de energia insignificante, como a dissolução utilizando solventes, são pouco abordadas. Isso alerta que problemas técnicos e econômicos não foram resolvidos (MUMBACH et al., 2019a).

O processo de dissolução em solventes inclui diferentes estágios para o gerenciamento dos resíduos plásticos. Inicialmente o material polimérico é dissolvido, e diferentes processos podem ser aplicados para a separação entre polímero e solvente (CELLA et al., 2018). O uso de solventes como método de reciclagem de polímeros oferece importantes vantagens, tais como: qualquer contaminante insolúvel pode ser removido, o que deixa o polímero limpo para ser reprocessado; o processo de dissolução também permite a separação de outros tipos de plásticos presentes no resíduo que não se dissolvem no solvente utilizado (tal separação também pode ser chamada de dissolução seletiva); para o material expandido, a dissolução da espuma em um solvente adequado causará considerável redução de volume sem envolver energia (reduz até 98% do volume), e conseqüentemente diminui o custo com transporte (GARCÍA et al., 2009a; GUTIÉRREZ et al., 2013).

A reciclagem de resíduos poliestirênicos por dissolução em estireno, que é o monômero do poliestireno, é vantajosa porque aplica a reação de polimerização para incorporar o monômero (solvente) ao polímero já diluído na solução. Assim, propõe-se avaliar em escala de bancada a polimerização em suspensão, que é uma técnica amplamente empregada para polimerização de estireno, mas ainda não se encontra aprimorada para uso na incorporação de uma solução composta por estireno e resíduo de EPS ou HIPS durante a reação. A técnica de polimerização em suspensão do estireno é caracterizada pelo uso de um monômero que é tipicamente insolúvel na fase contínua (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007; MACHADO et al., 2000), geralmente água (GONÇALVES et al., 2008), e pelo fato das gotículas de monômero serem dispersas na fase contínua pela combinação de forte agitação e o uso de agentes de suspensão (estabilizadores) (LENZI et al., 2003). A polimerização começa quando um iniciador solúvel na fase orgânica dispersa é adicionado ao sistema (GONÇALVES et al., 2008), e as reações ocorrem dentro das gotículas de monômero, que podem ser consideradas microreatores, embora sofram um processo contínuo de coalescência e quebra (SANTOS et al., 2008).

O ponto crítico da reciclagem de materiais poliestirênicos pelo método da dissolução é promover a separação eficiente entre solvente e polímero, ou a incorporação *in situ* de soluções de resíduos poliestirênicos durante a polimerização do estireno, de forma a viabilizar o processo sob o ponto de vista econômico e ambiental. Alguns dos limitantes da tecnologia de polimerização em suspensão são a quantidade de resíduo que pode ser reciclada por batelada e o holdup (relação entre o volume da fase orgânica e o volume total do meio reacional), que são intrínsecos à estabilidade da suspensão do meio reacional. Para contornar essas limitações e atingir uma alta quantidade de resíduo (EPS ou HIPS) reciclado por batelada, o que permite diminuir custos com reagentes e agregar eficácia ao processo de reciclagem, foi avaliada a polimerização em massa da solução composta por resíduo poliestirênico e estireno. Estudos experimentais em escala bancada são essenciais para a consolidação dessas tecnologias que emergem como uma nova opção para a reciclagem de materiais poliestirênicos. Assim, os esforços centrais deste trabalho são direcionados para contribuir com o meio acadêmico e industrial, bem como testar a viabilidade considerando aspectos técnicos, ambientais e econômicos.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho é desenvolver e aprimorar métodos de reciclagem de resíduos poliestirênicos (EPS e HIPS) que utilizam a dissolução do polímero.

1.1.1 Objetivos específicos

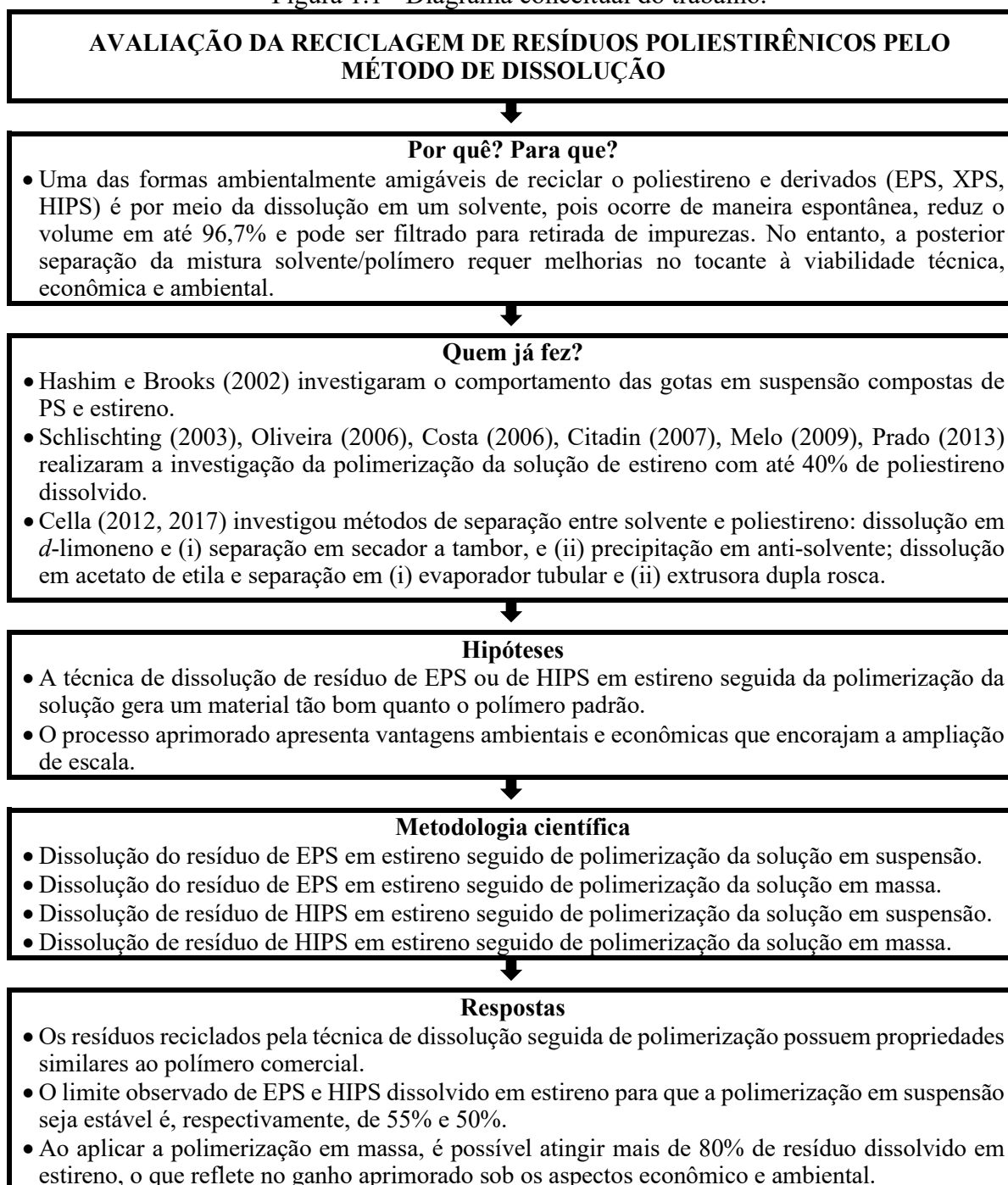
- i. Investigar se a reciclagem do poliestireno e derivados pelo método de dissolução apresenta exequibilidade técnica.
- ii. Avaliar a dissolução de materiais poliestirênicos em estireno.
- iii. Investigar o potencial da reciclagem de resíduos poliestirênicos aplicando o método de polimerização em suspensão e polimerização em massa.
- iv. Analisar a correlação entre variáveis operacionais da polimerização em suspensão (polímero, holdup, agitação e agente de suspensão) sobre o tamanho de partícula e da polimerização em massa (concentração de iniciador, temperatura e polímero) sobre a massa molecular.
- v. Avaliar se a reciclagem de resíduos poliestirênicos pelo método de dissolução produz materiais com propriedades similares ao polímero padrão.

- vi. Comparar os processos de reciclagem propostos quanto a qualidade do polímero reciclado e viabilidade operacional.

1.2 DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO

A seguir, na Figura 1.1, é apresentado o diagrama conceitual do trabalho.

Figura 1.1 - Diagrama conceitual do trabalho.



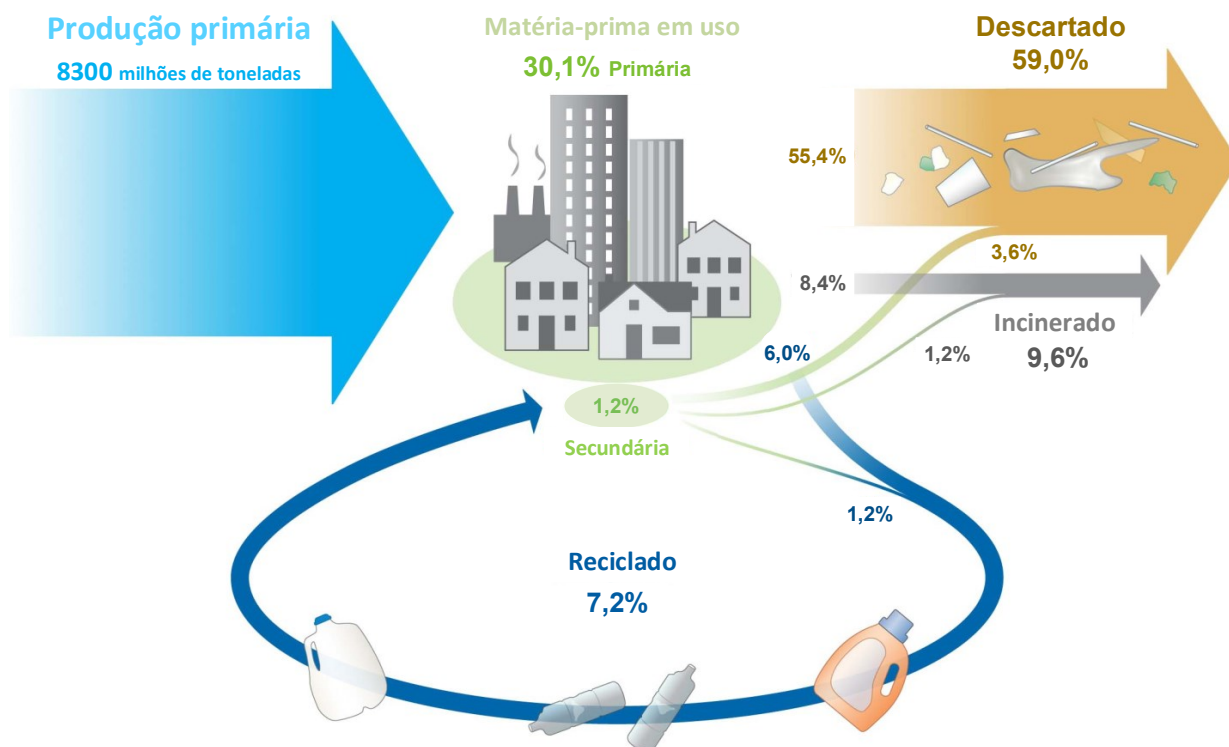
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo é apresentado o levantamento bibliográfico dos trabalhos da literatura abordando aspectos sobre a reciclagem de poliestireno e derivados, os aspectos fundamentais envolvidos na dissolução e precipitação de polímeros. Serão abordados os processos de dissolução encontrados na literatura e as técnicas desenvolvidas para promover a separação entre polímero e solvente, bem como a caracterização do material reciclado.

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

A geração de resíduos sólidos aumentou bastante nas últimas décadas, chegando a geração de $212 \text{ Gt}\cdot\text{ano}^{-1}$ no mundo e $79,6 \text{ Mt}\cdot\text{ano}^{-1}$ no Brasil, e desses mais de 10% são materiais plásticos (ABRELPE, 2020; HOORNWEG; BHADA-TATA, 2013). Aproximadamente, 92% do resíduo gerado no Brasil recebe algum tipo de coleta, mas 40,5% do resíduo continua a receber uma disposição inadequada. Desta forma, grande parte do resíduo recebe tratamento incorreto ou que não prolongue o ciclo de vida dos produtos (ABRELPE, 2017). Estima-se que apenas 7,2% do material que compreende resinas poliméricas, fibra sintética e aditivo tenha sido reciclado, de um total de 8300 milhões de toneladas produzidos entre 1950 e 2015, conforme pode ser visto na Figura 2.1 (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

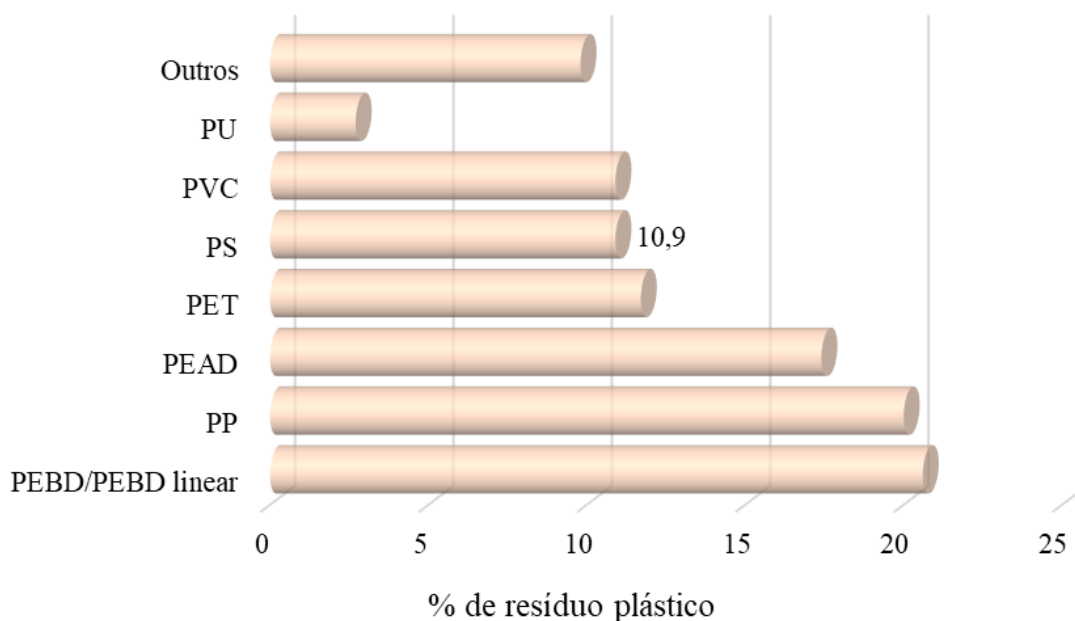
Figura 2.1 - Produção global, uso e destinação de resinas poliméricas, fibras sintéticas e aditivos (1950 até 2015).



Fonte: adaptado de Geyer, Jambeck e Law (2017).

Os materiais plásticos se tornaram cruciais no estilo de vida atual (GU; OZBAKKALOGLU, 2016), com estimativas de geração de 348 Mt para o ano de 2018 (PLASTICSEUROPE, 2018) cuja composição está exposta na Figura 2.2. Aliado a isso, o consumo de plástico aumenta em torno de 4% a.a. (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2010). A problemática do descarte desse resíduo se consolida devido à baixa degradabilidade em meio natural, levando séculos para ocorrer (MAHARANA; NEGI; MOHANTY, 2007).

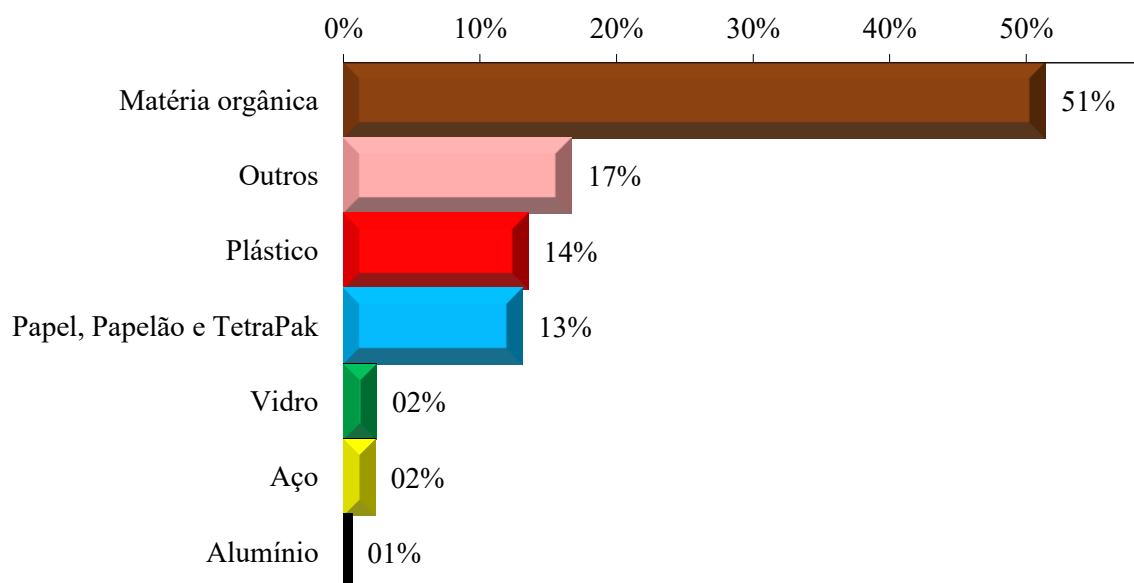
Figura 2.2 - Representação das frações mássicas de resíduos plásticos gerados no mundo.



Fonte: adaptado de Saleem, Adil Riaz, Gordon (2018).

Numa perspectiva global de produção de plásticos, têm-se a China com 29,4%, seguido pela Europa com 18,5%, Tratado Norte-Americano de Livre Comércio (NAFTA) com 17,7%, os demais países da Ásia com 16,8%, Oriente Médio e África com 7,1%, América latina com 4%, Japão com 4,4% e Comunidade dos estados independentes (CIS) com 2,6% (PLASTICSEUROPE, 2018). As áreas que mais demandam plásticos são a de produção de embalagens (39,5%) seguido pela construção civil (20,1%), automotivo (8,6%), elétrica e eletrônico (5,7%), agricultura (3,4%) e demais áreas (22,7%) (PLASTICS EUROPE, 2015). De acordo com a ABRELPE (2020), no Brasil são descartados 13,35 Mt ano⁻¹ de plásticos, o que representa um descarte de 14% em relação ao total de resíduos descartados, conforme mostrado na Figura 2.3 (MILANEZ; MASSUKADO, 2012).

Figura 2.3 - Estimativa dos principais resíduos sólidos descartados no Brasil.



Fonte: adaptado de Milanez e Massukado (2012).

A reciclagem de materiais plásticos esta intrinsecamente ligada às ações de coleta seletiva, logística reversa e cooperativas de catadores. Esses setores realizam uma primeira triagem e encaminham os materiais recicláveis para as empresas de reciclagem, que transformam ou repassam para empresas de transformação em produtos e, então, este é disponibilizado ao mercado consumidor (AMARAL et al., 2011).

Atualmente, a coleta seletiva de resíduos sólidos atende pouco mais de 17% da população brasileira, no entanto possui um custo 4 vezes superior em relação a coleta convencional. A população atendida por serviços de coleta seletiva de resíduos se concentra basicamente no Sudeste e Sul do país, sendo que as regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste correspondem a menos de 22% da cobertura (CEMPRE, 2020).

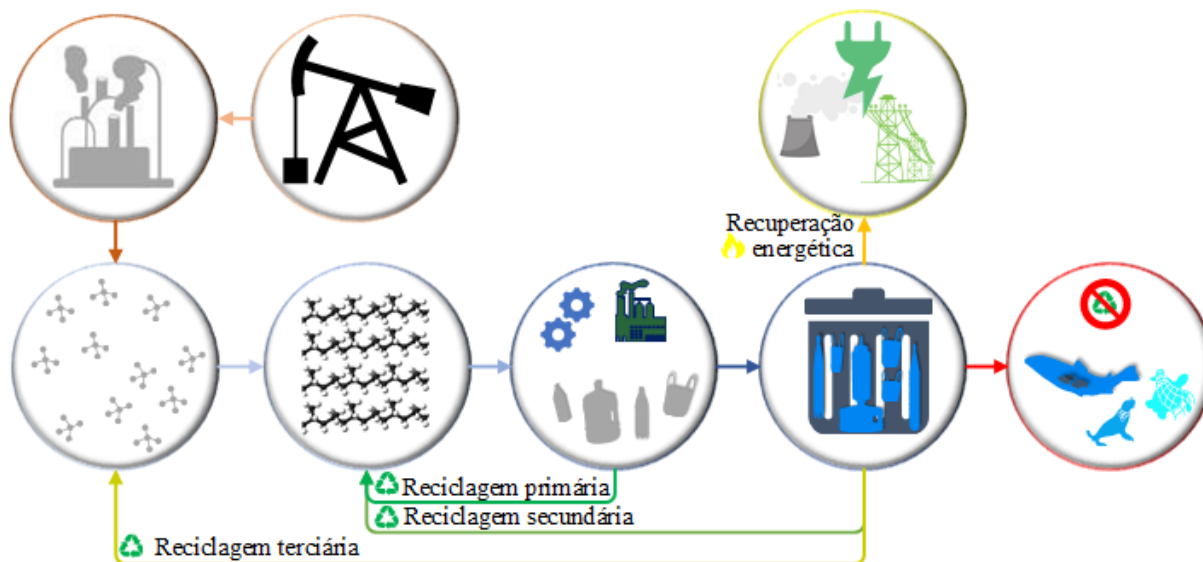
No intuito de mitigar as implicações da má gestão de resíduos no Brasil, foram criados instrumentos nacionais presentes na política ambiental, para gestão adequada de resíduos sólidos, que são: a legislação ambiental, os instrumentos de fiscalização e sanções administrativas, civis e penais. A lei 12.305 (BRASIL, 2010), que institui a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), traz em seu artigo 7º, inciso II, o seguinte objetivo: não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. Além disso, é reforçado o conceito de responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida do produto, logística reversa e acordo setorial (BRASIL, 2015). Mas o distanciamento entre vias de regra e de fatos no que tange à questão ambiental,

coloca o Brasil como um dos grandes geradores de resíduo plástico no mundo (KAZA et al., 2018) e que apresenta um índice de 8,2% de recuperação dos resíduos plásticos recicláveis (ABRELPE, 2018).

2.2 TIPOS DE RECICLAGEM

A reciclagem de materiais plásticos, resíduo inerte classe II B (ABNT, 2004), pode ser classificada de forma abrangente nas seguintes categorias (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009, 2010; ASTM, 2000): i) reciclagem primária - ocorre dentro da indústria, e geralmente envolve material de pré-consumo isento de sujeiras; ii) reciclagem secundária - é a reciclagem do material pós-consumo mantendo as propriedades físico-químicas; iii) reciclagem terciária - é a reciclagem do material por via termoquímica transformando-o em outros materiais, tais como monômeros. Ainda existe a recuperação da energia do material por via térmica, a qual segundo a NBR 15.792 de 2010 não é uma forma de reciclagem, pois encerra o ciclo de vida da matéria prima. Essas categorias de reciclagem são ilustradas na Figura 2.4.

Figura 2.4 - Esquema ilustrativo dos tipos de reciclagem de resíduos plásticos.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

2.2.1 Reciclagem primária

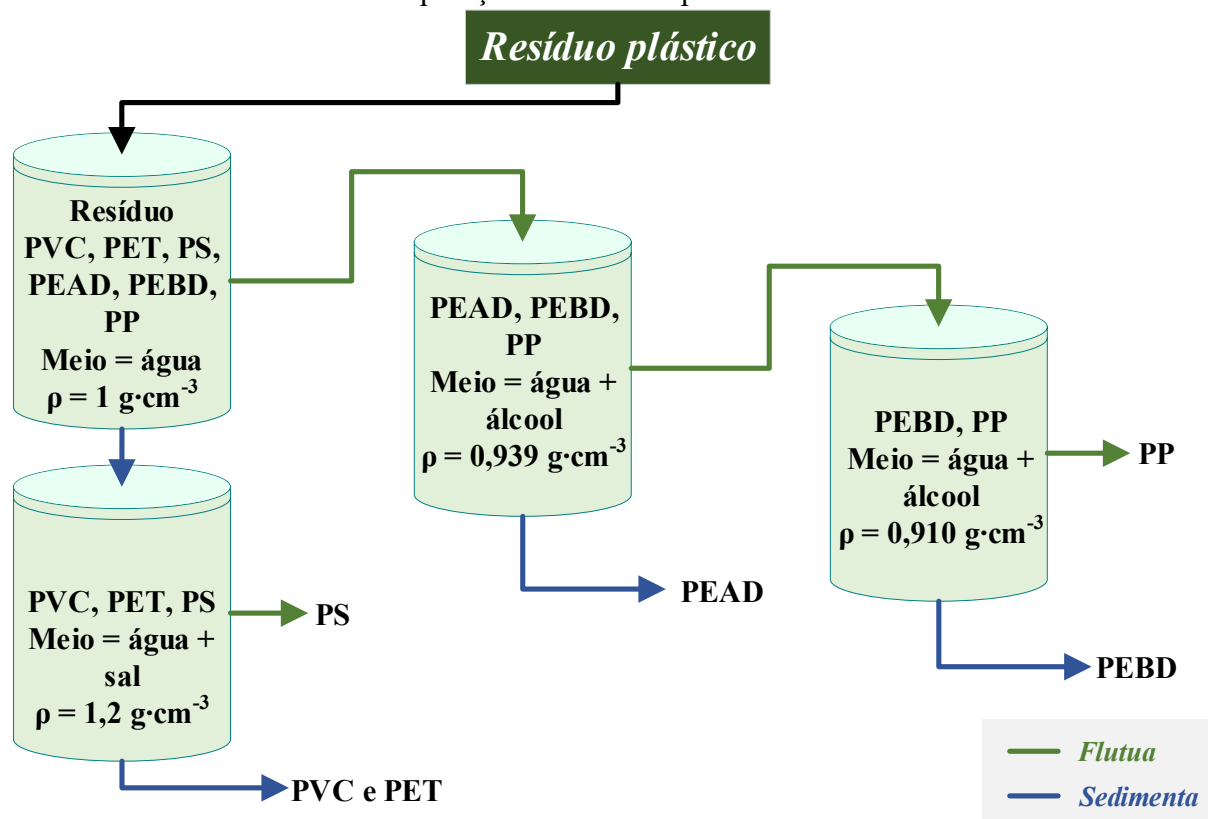
A reciclagem primária é a conversão dos resíduos poliméricos industriais na etapa de pré-consumo, por métodos de processamento padrão em produtos com características

equivalentes àsquelas dos produtos originais, obtidos com polímeros virgens (matéria-prima primária), isentos de contaminação por outros materiais, que tipicamente envolvem materiais fora de especificação, aparas e rebarbas que são reintroduzidas no processamento (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009, 2010; ASTM, 2000; SPINACE; DE PAOLI, 2005). Caso o material pós-consumo esteja isento de sujeiras e impurezas, sua reciclagem também é denominada como primária. Atualmente, a maior parte do resíduo plástico reciclado é de sucata do processo, aparas e produtos fora das especificações (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009).

2.2.2 Reciclagem secundária

A reciclagem secundária, ou mecânica, compreende a reciclagem de produtos pós-consumo. Este material, em geral, é proveniente de programas de coleta seletiva e do trabalho de catadores (individuais ou em regime de cooperativa). Para retornar ao processo produtivo, esse material deve passar por etapas de triagem/separação como mostrado na Figura 2.5, lavagem e preparação, para então ser possível obter uma matéria-prima secundária de boa qualidade. A contaminação dos resíduos pode aumentar a complexidade do processo de reciclagem e diminuir a qualidade do material reciclado (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009; MUMBACH et al., 2019a).

Figura 2.5 - Método de separação pela diferença de densidade em meio aquoso aplicado para recuperação de resíduos poliméricos.

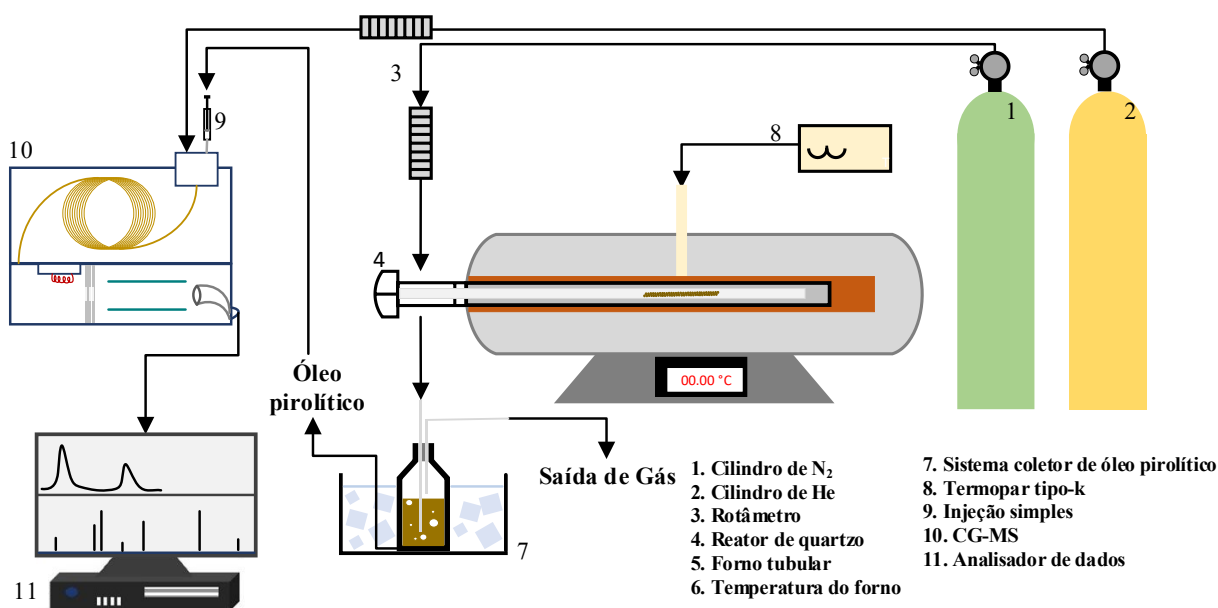


Fonte: adaptado de Mumbach (2019a).

2.2.3 Reciclagem terciária

A reciclagem terciária, ou química, consiste no processo de transformação de resíduos poliméricos em combustíveis e outros produtos químicos, por meio de processos termoquímicos, conforme mostrado na Figura 2.6 (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009; MUMBACH et al., 2019b; SPINACE; DE PAOLI, 2005). A reciclagem química ocorre por meio de processos de despolimerização por solvólise (hidrólise, alcoólise, amilólise), por métodos térmicos (pirólise, gaseificação, hidrogenação) ou por métodos termo-catalíticos (pirólise catalítica) (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009; NISAR et al., 2019).

Figura 2.6 - Representação esquemática do reator utilizado para testes de pirólise de resíduo plástico proveniente da reciclagem do papel para obter o óleo pirolítico.



Fonte: adaptado de Mumbach et al. (2019b)

Diversos autores reportaram a reciclagem de PS pela rota terciária, empregando métodos como pirólise, co-pirólise, pirólise catalítica e gaseificação (NISAR et al., 2019). O PS e derivados, após pirolisados, geram produtos de valor econômico, similar a produtos petroquímicos. Porém, a planta industrial requer um investimento alto para a implantação dessa tecnologia, enquanto existem outras rotas mais atraentes do ponto de vista ambiental e econômico, e que requerem um investimento inferior.

2.2.4 Recuperação energética

Ainda existe a recuperação energética de resíduos sólidos plásticos que ocorre por vias térmicas. Os plásticos contêm um elevado teor energético, próximo a combustíveis fósseis (MUMBACH et al., 2019b). Alguns autores a classificam como reciclagem quaternária (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009, 2010; SPINACE; DE PAOLI, 2005), entretanto de acordo com a NBR 15.792:2010, esta técnica é denominada recuperação energética, pois o material deixa de existir como produto, sendo extraída a energia contida nele, e seu volume é reduzido e, então, encaminhado para aterro (AMARAL et al., 2011). Quando o reuso ou a reciclagem do resíduo polimérico não é prático ou econômico, torna-se conveniente fazer uso de seu teor energético através da incineração (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009,

2010). Entretanto, nesse processo são gerados gases poluentes que requerem equipamentos para fazer a descontaminação adequada do efluente gasoso, o que torna esta técnica onerosa.

2.3 POLIESTIRENO

O poliestireno (PS) é um homopolímero de cadeia saturada obtido a partir da polimerização de estireno. É um termoplástico geralmente amorfo em função da dificuldade de se cristalizar, devido ao posicionamento do anel aromático, o fenil. Esse gera um efeito estérico, isto é, impede uma aproximação entre as cadeias e facilita o processamento e a versatilidade com que seus artigos são produzidos. O PS é um polímero *commodity* devido principalmente ao baixo custo e boas propriedades (conforme listado na Tabela 2.1), e que permitem uma vasta gama de aplicações - utensílios domésticos, equipamentos eletrônicos e computadores, isolante, embalagens de alimentos, proteção contra choques mecânicos entre outras (MARK, 1999).

Tabela 2.1 - Dados reportados na literatura sobre as propriedades apresentadas pelo poliestireno (PS).

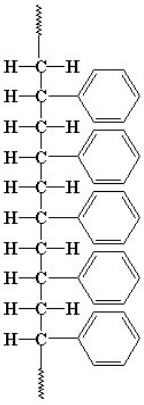
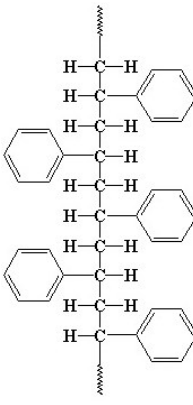
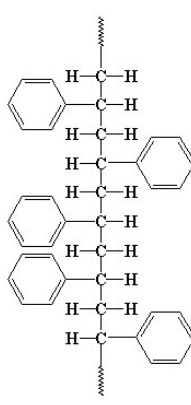
Propriedade	Valor	Unidade	Referência
Massa específica	1,040 - 1,065	kg·m ⁻³	Brandrup et al. (1999), Mark (1999)
Temperatura de transição vítrea	100	°C	Brandrup et al. (1999), Mark (1999)
Temperatura de fusão	240	°C	Brandrup et al. (1999)
Calor de fusão	8,37	kJ·mol ⁻³	Brandrup et al. (1999)
Módulo de tensão	3200 - 4200	MPa	Mark (1999)

Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Em 1931, a empresa alemã BASF iniciou a produção comercial de PS, e em 1938 a americana Down. O aprimoramento dos métodos de produção de PS tiveram notável crescimento com a II Guerra Mundial (SCHEIRS, 2003).

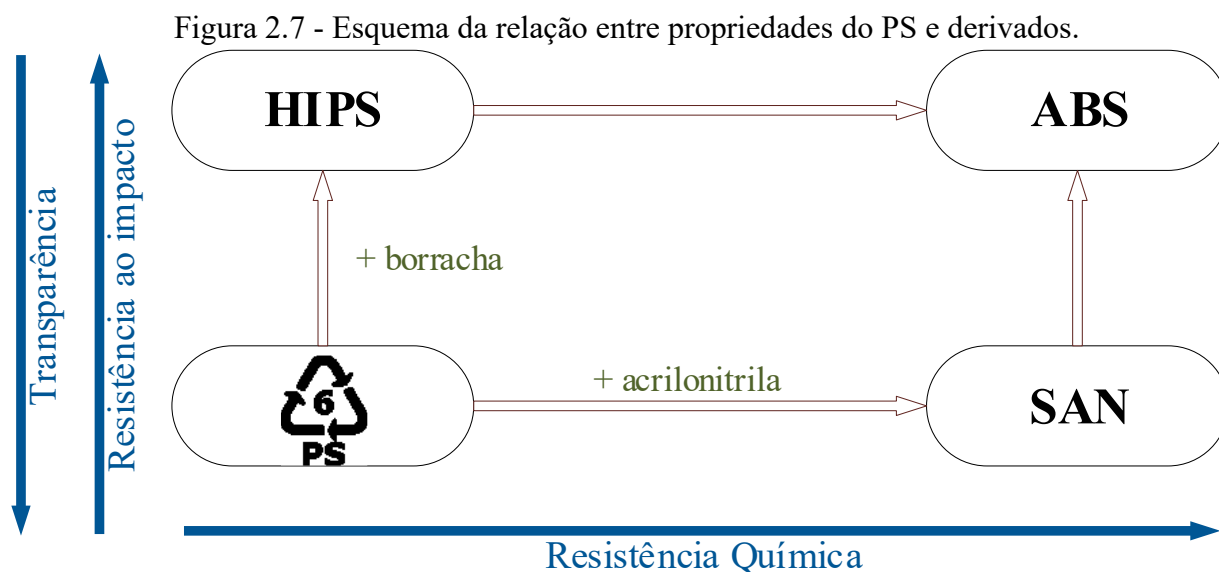
Em termos de estrutura, há o PS isotático, sindiotático e atático, que possuem diferentes graus de cristalinidade devido ao posicionamento do anel aromático (conforme mostrado na Tabela 2.2), e apresentam variações em algumas propriedades que afetam a dissolução (LUCAS; SOARES; ELISABETH, 2001; MILLER-CHOU; KOENIG, 2003).

Tabela 2.2 - Descrição e esquema ilustrativo sobre a taticidade do poliestireno.

Taticidade	Poliestireno isotático	Poliestireno sindiotático	Poliestireno atático
Abreviação	iPS	sPS	aPS
Estrutura			
Característica	Os grupos laterais são dispostos de um mesmo lado da cadeia principal.	Os grupos laterais são dispostos alternadamente. Esse polímero é semicristalino.	Os grupos laterais são dispostos de forma randômica, ou seja, amorfa.

Fonte: Canevarolo (2006), PSCL (2019).

Entre os tipos de PS comercializados destacam-se o poliestireno de propósito geral (GPPS, do inglês *general purpose polystyrene*), o poliestireno orientado (OPS, do inglês *oriented polystyrene*), as espumas semirrígidas de poliestireno, conhecidas como poliestireno expansível (EPS) e poliestireno extrudado (XPS), cujo símbolo de reciclagem é apresentado na Figura 2.7 (ABNT, 2008). Também existem copolímeros de estireno que possuem características como maior tenacidade e estabilidade química, tais como o poliestireno de alto impacto (HIPS, do inglês *high impact polystyrene*), poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS), poli(acrilonitrila-estireno) (SAN) e poli(butadieno-estireno) (SBS) (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999; CELLA et al., 2018).



Fonte: adaptado de ABNT (2008) e Toyo (2015).

2.3.1 Poliestireno de propósito geral

O GPPS, ou poliestireno cristal, é um homopolímero amorfo e incolor, devido a sua ataticidade. É comercializado sob a forma de grânulos transparentes que apresentam excelentes propriedades ópticas, de rigidez e de resistência mecânica (CELLA, 2012; OLIVEIRA, 2006; WONG et al., 2006). O OPS é obtido a partir do GPPS, o qual é utilizado em embalagem de alimentos, tais como bandejas de termoformadas, tampas e caixas. Possui excelente transparência, pouco sabor e odor residual, facilidade de processamento e custo relativamente baixo (OLIVEIRA, 2006).

2.3.2 Espumas semirrígidas

As espumas semirrígidas de poliestireno, ou Isopor[®] como são conhecidas no Brasil, são materiais que possuem baixa densidade, resultante da volatilização de hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição em processos de expansão. As principais espumas de PS são o EPS e XPS.

O EPS é produzido a partir da polimerização do estireno em suspensão que forma esferas na presença de um hidrocarboneto de baixo ponto de ebulição como agente de expansão, normalmente pentano ou butano (CITADIN, 2007), as etapas subsequentes são a pré-expansão, maturação e moldagem (PLASTIVIDA, 2017). O XPS é produzido pela incorporação de um hidrocarboneto halogenado como agente de expansão durante o processo de extrusão do

poliestireno. Neste caso, a expansão da resina fundida ocorre à pressão ambiente (OLIVEIRA, 2006; PLASTIVIDA, 2017).

2.3.3 Copolímeros

Os copolímeros de estireno mais utilizados são o HIPS, SAN, SBS e ABS, que apresentam algumas propriedades melhoradas em relação ao GPPS (Tabela 2.3) para que possam ter aplicações específicas em determinados setores (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999; CELLA et al., 2018).

Tabela 2.3 - Propriedades do poliestireno e copolímeros.

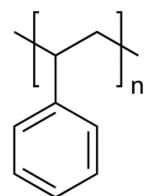
Propriedade	Unidade	GPPS	HIPS	SBS	SAN	ABS
Massa específica	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,04	1,04	0,91	1,08	1,04
Resistência à tração	MPa	46	24	34,5	82	40
Módulo de elasticidade	MPa	2890	1650	-	3860	2140
Módulo de flexão	MPa	3180	1910	-	4070	2580
Elongação na ruptura	%	1,5	52	500	3	25
Temperatura de amolecimento	°C	74-110	93-105	-	115	110

Fonte: Brandrup, Immergut e Grulke (1999), Kraton (2019).

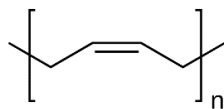
O HIPS (do inglês, *high impact polystyrene*) é um polímero composto por uma fase elastomérica (o polibutadieno, PB), dispersa em uma matriz polimérica contínua de PS (Figura 2.8). Este compósito modificado com borracha contém tipicamente 1-10% em massa de borracha, o que confere ao material maior tenacidade (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999; ROVERE et al., 2008). Esse ganho de propriedade permite muitas aplicações, incluindo embalagens de alimentos e peças moldadas (GRASSI; FORTE; DAL PIZZOL, 2001).

O SAN (do inglês, *poly(styrene-acrylonitrile)*) possui 70% de poliestireno e 30% de poliácridonitrila, em massa. São obtidos a partir da copolimerização dos monômeros de estireno e acrilonitrila. O resultado é um polímero transparente, amorfo, com excelente estabilidade dimensional e tenacidade (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999). Além disso, apresentam resistência a uma ampla gama de solventes e são mais resistentes a altas temperaturas. Os principais usos são recipientes de alimentos, utensílios de cozinha, artigos de informática e embalagens (CELLA, 2012; ROCHA; SOARES; COUTINHO, 2007).

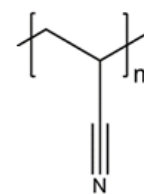
Figura 2.8 - Estrutura molecular do mero de poliestireno, polibutadieno e poli(acrilonitrila).



Poliestireno



Polibutadieno



Poli(acrilonitrila)

Fonte: Sigma-Aldrich (2019) e Mooste et al. (2019).

O copolímero ABS (do inglês, *poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)*) provém do SAN modificados com borracha. Este material possui uma fase SAN contínua com aproximadamente 15% de modificação de borracha, em geral PB. Na maioria das aplicações os motivos da seleção do ABS são a resistência ao impacto (mesmo em baixas temperaturas), rigidez satisfatória, boa resistência ao calor e a produtos químicos. As aplicações incluem caixas e tampas para aparelhos e ferramentas, molduras, equipamentos eletrônicos, refrigeradores, brinquedos, artigos esportivos e dispositivos para indústria automotiva (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999; ROCHA; SOARES; COUTINHO, 2007).

O SBS (do inglês, *poly(styrene-butadiene-styrene)*) é um copolímero empregado em eletroeletrônicos (GRIGORESCU et al., 2019), composto pelas seguintes proporções e polímeros, 30% de PS e 70% de PB (RIBEIRO; DOMINGUES JR.; RIEGEL, 2012). Já o SBR (do inglês, *poly(styrene-butadiene-rubber)*) contém entre 14% a 30% de PS e 70-85% de PB, o que lhe confere propriedades distintas e diversidade de aplicações (CELLA, 2012; WEYDERT; THIELEN; HALASA, 2005), como por exemplo, na indústria de pneus (ROCHA; SOARES; COUTINHO, 2007).

2.4 DISSOLUÇÃO DE MATERIAIS POLIESTIRÊNICOS EM SOLVENTE

A dissolução de PS e posterior precipitação podem ser consideradas como reciclagem primária, no caso do material isento de contaminante, e secundária quando o material for contaminado. Na Figura 2.9 é esquematizado as etapas pelas quais o material passa durante o processo de dissolução, como a difusão do solvente nas camadas do polímero, com conseqüente inchamento, o que aumenta a massa e o volume, modificando o arranjo espacial das cadeias poliméricas. O resultado desta etapa é a formação de uma camada gel, que com o avanço da dissolução é substituída pela solução polimérica com menor viscosidade. A dissolução pode ser ilimitada, que ocorre de forma espontânea, ou limitada como é o caso de polímeros lineares

(que só apresentam solubilização completa com o aumento de temperatura) e os polímero reticulados que somente apresentam inchamento (LUCAS; SOARES; ELISABETH, 2001).

Figura 2.9 - Esquema da composição das camadas superficiais do polímero durante a dissolução em solvente.

Polímero puro	Difusão na camada	Camada sólida inchada	Camada gel	Camada líquida	Solvente puro
----------------------	--------------------------	------------------------------	-------------------	-----------------------	----------------------

Fonte: adaptado de Miller-Chou e Koenig (2003)

O processo de solubilização/precipitação seletiva, conhecido pela sigla SDP (do inglês *selective dissolution/precipitation*), consiste no enfraquecimento de forças fracas ligantes que mantêm o polímero na forma sólida.

O tamanho da molécula de solvente influencia na dissolução de um polímero, em que moléculas menores são mais eficazes, ou seja, a taxa de dissolução é limitada pela taxa de penetração das moléculas do solvente (OUANO; CAROTHERS, 1980). Polímeros polidispersos são dissolvidos mais rápido do que os monodispersos, pois as cadeias menores possuem menor quantidade de ligações secundárias, o que facilita a dissolução (MANJKOW et al., 1987). Em determinadas situações, a alta massa molar dificulta a dissolução devido ao maior emaranhamento e ligações secundárias (COOPER; KRASICKY; RODRIGUEZ, 1985). A adição de moléculas que atuam como um agente plastificante (aumenta a distância intermolecular entre as cadeias poliméricas) aceleram a dissolução (COOPER; KRASICKY; RODRIGUEZ, 1986; MUMBACH et al., 2019a). Fatores externos como temperatura e agitação interferem de forma direta na dissolução de polímeros (UEBERREITER 1968 apud MILLER-CHOU; KOENIG, 2003; MUMBACH et al., 2019). Na Tabela 2.4 estão listados os solventes mais recorrentes na literatura, bem como os métodos de separação entre polímero e solvente.

A reciclagem de polímeros pela técnica de dissolução-precipitação apresenta algumas vantagens tais como redução do volume das espumas semirrígidas, remoção de impurezas e aditivos, precipitação do polímero na forma de grânulos, pó ou fibra, além de permitir a separação de diferentes plásticos (no caso de dissolução seletiva) e obtenção de produtos de alta qualidade (CELLA et al., 2018; KAMPOURIS ET AL., 1988; PAPASPYRIDES; POULAKIS; VARELIDES, 1994).

Tabela 2.4 - Dados da literatura sobre solventes e métodos de precipitação aplicados ao poliestireno.

Solvente	Método de precipitação	Referência
Tolueno	Anti-solvente Destilação em baixa pressão	(GARCÍA et al., 2009a; KAMPOURIS ET AL., 1988)
Xileno	Destilação em baixa pressão	(GARCÍA et al., 2009a; KAMPOURIS; PAPASPYRIDES; LEKAKOU, 1987)
Benzeno	Destilação em baixa pressão Anti-solvente	(GARCÍA et al., 2009a; KAMPOURIS; PAPASPYRIDES; LEKAKOU, 1987; KAMPOURIS ET AL., 1988)
Nitrobenzeno	Destilação em baixa pressão	(GARCÍA et al., 2009a)
N,N-Dimetilformamida	Destilação em baixa pressão	(GARCÍA et al., 2009a)
Ciclohexano	Anti-solvente	(KAMPOURIS; PAPASPYRIDES; LEKAKOU, 1987)
Clorofórmio	Destilação em baixa pressão	(GARCÍA et al., 2009a)
Tetrahidrofurano	Anti-solvente Destilação em baixa pressão	(GARCÍA et al., 2009a; SALTOS et al., 2015)
1,3-Butanodiol	Destilação em baixa pressão	(GARCÍA et al., 2009a)
2-Butanol	Destilação em baixa pressão	(GARCÍA et al., 2009a)
Acetona	Extrusão	(SCHMIDT et al., 2011)
Acetato de butila	Anti-solvente	(KAMPOURIS; PAPASPYRIDES; LEKAKOU, 1987)
Acetato de etila	Extrusão	
	Evaporação Anti-solvente	(CELLA et al., 2018; RAJEEV et al., 2016; SANTIAGO et al., 2015)
Etil metil acetona	Extrusão	
	Extrusão supercrítica com CO ₂	(KAMPOURIS; PAPASPYRIDES; LEKAKOU, 1987)
<i>d</i> -Limoneno	Anti-solvente	(CELLA, 2012; CELLA et al., 2015; GARCÍA et al., 2009a, 2009b; GUTIÉRREZ et al., 2013; MANGALARA; VARUGHESE, 2016; NOGUCHI et al., 1998; SCHMIDT et al., 2011; SHIN; CHASE, 2005)
	Aquecimento	
	Extrusão	
γ -Terpineno	Destilação em baixa pressão	(GARCÍA et al., 2009a, 2009b; GUTIÉRREZ et al., 2013)
<i>p</i> -Cimeno	Anti-solvente	(GARCÍA et al., 2009a, 2009b; GUTIÉRREZ et al., 2013; HATTORI et al., 2010)
	Destilação em baixa pressão	
α -Felandreno	Destilação em baixa pressão	(GARCÍA et al., 2009a, 2009b; GUTIÉRREZ et al., 2013)
Cinamaldeído	Destilação em baixa pressão	(GARCÍA et al., 2009a, 2009b)

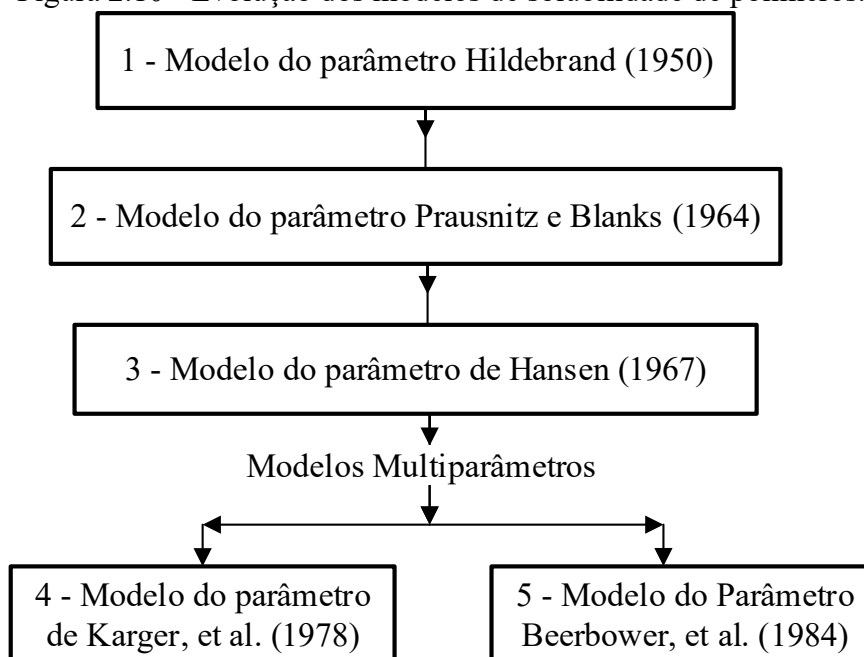
Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

2.4.1 Modelos de solubilidade

Em termos estruturais, quando o material é solubilizado ocorre o enfraquecimento das forças fracas ligantes, também chamadas de forças intermoleculares, que são ligações secundárias. O enfraquecimento dessas interações intermoleculares também é observado quando o polímero é aquecido. Acima da temperatura de transição vítrea (T_g), as cadeias do polímero começam a ganhar mobilidade e, se o material tiver um grau de cristalinidade irá sofrer uma recristalização das fases metaestáveis quando estiver próximo da temperatura de fusão (T_m) e, quando atingir temperaturas acima da T_m irá passar para o estado líquido (LUCAS; SOARES; ELISABETH, 2001).

Os avanços na descrição da dissolução de polímeros com parâmetros de solubilidade iniciaram com a proposição de um modelo teórico-experimental por Hildebrand e Scott (1950), que posteriormente foi aprimorado por Hansen (1967), como mostra a Figura 2.10.

Figura 2.10 - Evolução dos modelos de solubilidade de polímeros.



Fonte: adaptado de Garbelotto (2007).

2.4.1.1 Modelo do parâmetro de Hildebrand

Este modelo é baseado na força total de Van der Waals, cujo parâmetro indica o comportamento de solubilidade de uma substância específica, por meio da correlação entre forças de Van der Waals, vaporização e solubilidade, conforme apresentado na Equação 2.1.

$$\frac{\Delta_m H}{V} = \left[\left(\frac{E_1}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{E_2}{V_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \phi_1 \phi_2 \quad \text{Equação 2.1}$$

em que $\Delta_m H$ é a entalpia da mistura, V é o volume molar total da mistura, E_i é a energia de atração (coesão) das espécies 1 e 2, V_1 e V_2 são os volumes molares das espécies 1 e 2, ϕ_1 e ϕ_2 são as frações em volume das espécies 1 e 2. Os índices 1 e 2 indicam polímero e solvente, respectivamente.

O processo de solubilização de um polímero é espontâneo somente se o ΔG desta transformação for menor que zero. Portanto, para que ocorra a dissolução, o ΔH da mistura deve ser o menor possível, de tal modo que a diferença entre os parâmetros de solubilidade do polímero e solvente, respectivamente, seja a menor possível. O parâmetro de Hildebrand é limitado a sistemas polares ou fracamente polares, pois negligencia interações específicas, tais como ligações de hidrogênio (GARBELOTTO, 2007).

2.4.1.2 Modelo do parâmetro de Prausnitz e Blanks

Neste modelo, a solubilidade é afetada pelas interações intermoleculares, descritas por duas componentes: parâmetro de solubilidade apolar, Equação 2.2, e parâmetro de solubilidade polar, conforme mostrado na Equação 2.3 (GARBELOTTO, 2007; MILLER-CHOU; KOENIG, 2003).

$$\delta_\lambda = \left(\frac{\Delta E_{(np)}}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 2.2}$$

$$\delta_\tau = \left(\frac{\Delta E_{(p)}}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 2.3}$$

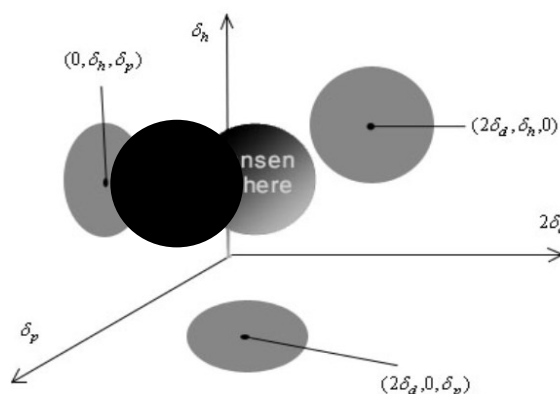
em que $\Delta E_{(np)}$ e $\Delta E_{(p)}$ são contribuições apolares e polares para a energia de vaporização, respectivamente.

2.4.1.3 Modelo do parâmetro de Hansen

Um dos modelos mais reportados na literatura para descrever a dissolução de polímeros em solvente é o de Hansen, que propôs um parâmetro de solubilidade (δ) como resultado do somatório de três forças presentes na molécula, tais como: forças de dispersão (δ_D), forças de ligações de hidrogênio (δ_H) e interações de coesão ou dipolo-dipolo (δ_P). Esse somatório de contribuições, conforme mostrado na Equação 2.4, é representado por um vetor num sistema tridimensional com base nos parâmetros de Hansen, ilustrado na Figura 2.11.

$$(\delta)^2 = (\delta_D)^2 + (\delta_H)^2 + (\delta_P)^2 \quad \text{Equação 2.4}$$

Figura 2.11 - Esquema da esfera de solubilidade de Hansen.



Fonte: Gharagheizi, Sattari e Angaji (2006).

As coordenadas do soluto (polímero) são o centro do esferoide e o raio da esfera (R_0) indica a diferença máxima para uma dissolução completa. Quanto menor o R_a , ou seja, a diferença das contribuições de energias coesivas entre o polímero e o solvente, maior será a solubilidade, Equação 2.5. 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 2.6 (HANSEN, 1967, 2007).

$$R_a = \left[4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 2.5}$$

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad \text{Equação 2.6}$$

Os subscritos 1 são para o soluto, o material polimérico, e os subscritos 2 são para o solvente. Bons solventes terão RED menor que 1 (HANSEN, 1967, 2007).

2.4.1.4 Modelos Multiparâmetros

Beerbower, Martin e Wu (1984) desenvolveram um modelo com cinco componentes, como mostrado na Equação 2.7. Neste modelo são consideradas as interações dispersivas (dipolo induzido-dipolo induzido) (δ_D), interações de orientação (dipolo-dipolo) (δ_O), interações de indução (dipolo-dipolo induzido) (δ_i), interações de ácido (δ_a) e base (δ_b) (GARBELOTTO, 2007).

$$(\delta)^2 = (\delta_D)^2 + (\delta_O)^2 + 2\delta_i\delta_D + 2\delta_a\delta_b \quad \text{Equação 2.7}$$

2.4.2 Técnicas de reciclagem com dissolução em *d*-limoneno

O *d*-limoneno (C₁₀H₁₆) é um hidrocarboneto cíclico e insaturado que se destaca perante os demais solventes que dissolvem o PS por ser um solvente orgânico e renovável de baixo impacto ambiental (GIL-JASSO et al., 2019; MANGALARA; VARUGHESE, 2016). Atualmente, a principal origem é a casca da laranja (PIRES; RIBEIRO; MACHADO, 2017). As propriedades do *d*-limoneno são listadas na Tabela 2.5. Na Figura 2.12 é demonstrada a diluição do EPS por *d*-limoneno em diferentes tempos (SONY, 2003).

Tabela 2.5 - Características do *d*-limoneno.

Características	Unidades	Valor	Referência
Massa específica a 20 °C	g·cm ⁻³	0,845	Clara et al., (2009)
Massa molar	g·mol ⁻¹	136,24	Silva et al., (2010)
Temperatura de ebulição	°C	176	Azambuja (2011)
Temperatura de auto-ignição	°C	237	Azambuja (2011)
Entalpia molar de vaporização	kJ·mol ⁻¹	49,5	Clara et al., (2009)

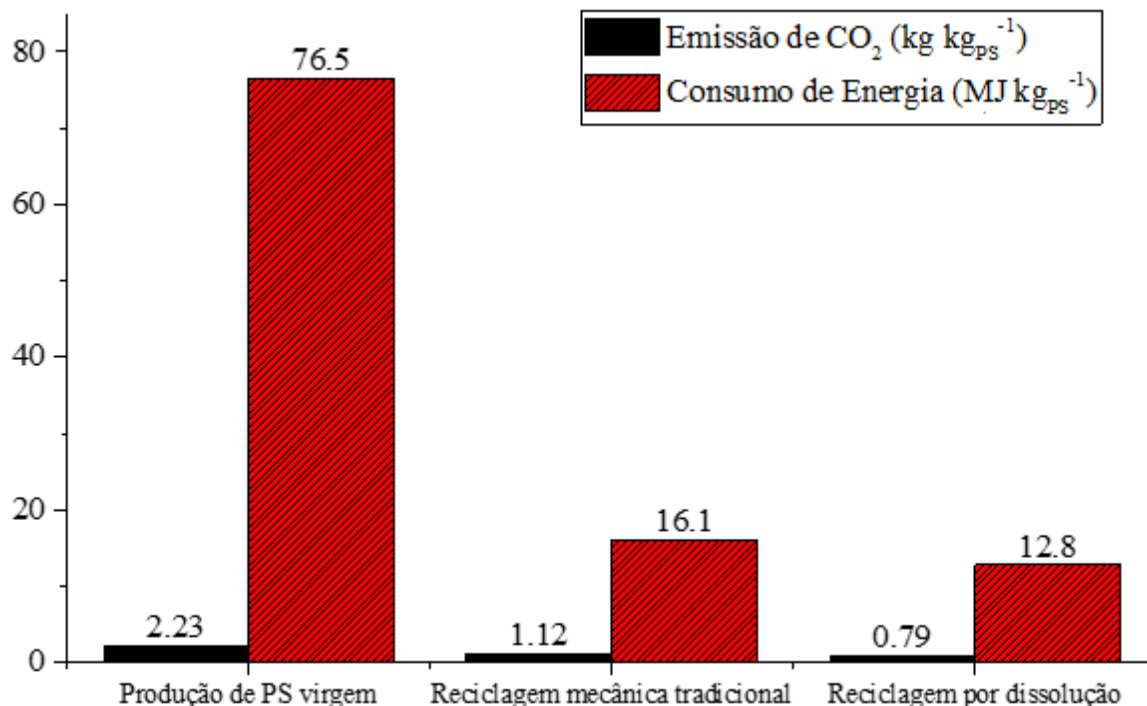
Figura 2.12 - Poliestireno expandido (EPS) dissolvido por *d*-limoneno nos tempos de 0s, 30s e 180s.



Fonte: Sony (2003).

A multinacional Sony por meio de um projeto, *Orange R-net*, realizava a reciclagem de poliestireno expandido pós-consumo por dissolução em *d*-limoneno. Inicialmente o resíduo era dissolvido em *d*-limoneno em uma unidade móvel e transportado até a empresa onde ocorriam as etapas de filtragem da solução PS/*d*-limoneno em uma malha de 25 μm a 140 °C. Como o PS é um dos poucos polímeros a se solubilizar na presença de *d*-limoneno, observa-se a separação de outros materiais contaminantes que são insolúveis, como etiquetas e minerais. Em seguida o material era conduzido para um evaporador a vácuo com temperatura de 240 °C, possibilitando a separação entre PS e *d*-limoneno. O PS era então extrusado, resfriado em banho de água e peletizado. O material reciclado servia de matéria-prima para novos usos do PS, o que inclui espumas semirrígidas. O limoneno é facilmente recuperado por condensação e pode ser reutilizado (SONY, 2003). Para demonstrar o quão vantajoso é a reciclagem por este método, foi realizada uma avaliação do ciclo de vida (ACV), em que foi modelado o sistema de reciclagem e os impactos ao meio ambiente foram quantificados e comparados com a reciclagem mecânica tradicional e a produção de PS virgem, Figura 2.13.

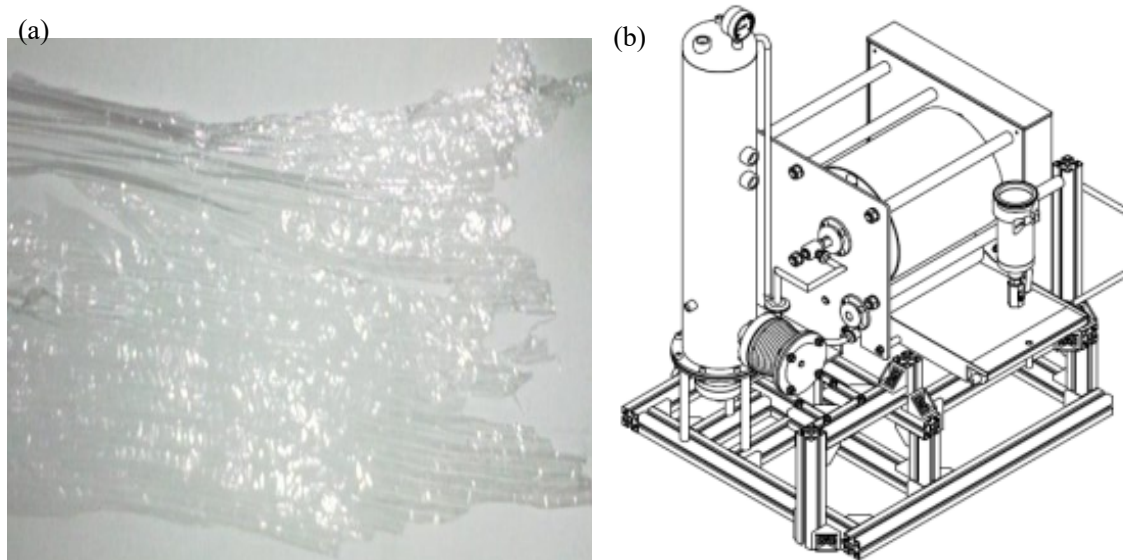
Figura 2.13 - Comparativo dos resultados da ACV para emissões de CO₂ e consumo energético.



Fonte: Adaptado de SONY (2003).

Cella (2012) investigou a dissolução de XPS em *d*-limoneno e aplicou a metodologia de separação entre polímero e solvente com tambor de secagem (do inglês, *Drum dryer*), conforme ilustrado na Figura 2.14. A diluição de XPS foi de 33,3% a 37,5% (em massa), e as temperaturas de operação do tambor durante a secagem ficaram entre 90 °C e 116 °C, o que resultou em um material com residual de solvente maior que 8%. Foi observado que era gasto uma alta quantidade de energia para promover a separação entre PS e solvente, devido principalmente ao alto ponto de ebulição do *d*-limoneno (176 °C). Ainda assim, o processo é viável do ponto de vista econômico, apresentando um custo operacional (isento de impostos e custo de transporte) de 1,39 R\$·kg_{PS}⁻¹.

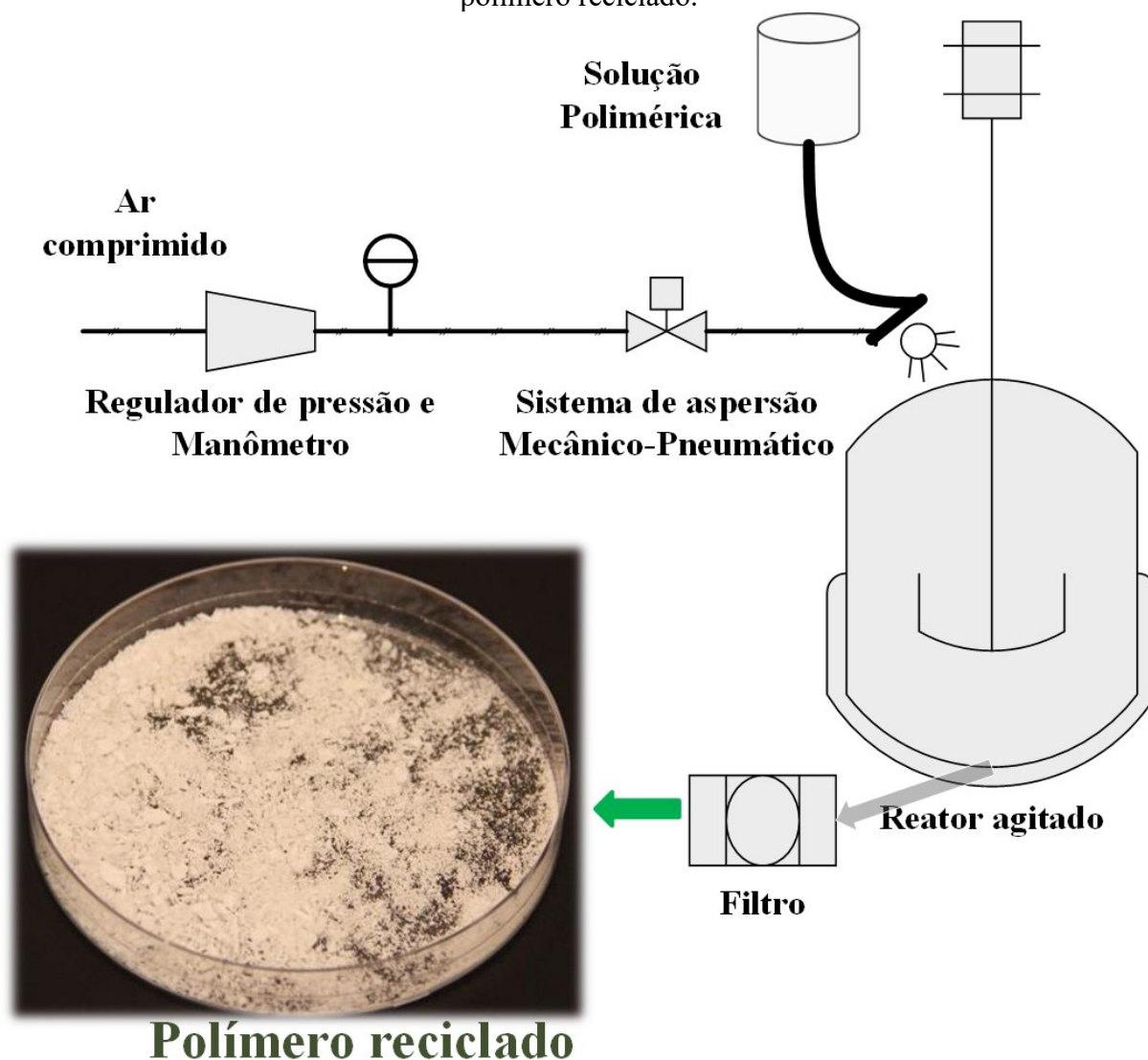
Figura 2.14 - Filme de (a) PS reciclado a partir da dissolução em *d*-limoneno e separação em (b) secador de tambor.



Fonte: adaptado de Cella (2012) e METALQUIM (2009).

O método de dissolução e precipitação seletiva foi investigado para a reciclagem de EPS utilizando *d*-limoneno (ACHILIAS; GIANNOULIS; PAPAGEORGIOU, 2009) onde foi recuperado até 99,4% do polímero. Cella (2017) investigou a reciclagem do poliestireno extrusado (XPS) por meio da dissolução em *d*-limoneno seguido pela precipitação em um álcool, também chamado de anti-solvente. O anti-solvente etanol anidro contém 98% de etanol e o solvente contém 97% de *d*-limoneno. As amostras de XPS foram dissolvidas em concentrações diferentes: 16%, 22% e 27% (em massa de XPS). As amostras de XPS dissolvido em *d*-limoneno foram pulverizadas por meio de um sistema de aspersão mecânico-pneumático em um tanque agitado contendo 5 litros de anti-solvente a 22 °C. Na Figura 2.15 é apresentado o diagrama esquemático do processo de dissolução e precipitação do material reciclado. A coleta das amostras foi realizada com o uso de um filtro (25 µm), para retirada do material precipitado. O material reciclado forma um pó de dimensão micrométrica, o que amplia o seu campo de aplicações, que inclui aditivos em biocombustíveis, transporte de fármacos e membranas (MANGALARA; VARUGHESE, 2016; RAJEEV et al., 2016).

Figura 2.15 - Diagrama esquemático do processo de dissolução seguido de precipitação e polímero reciclado.



Fonte: adaptado de Cella (2017).

A dissolução do poliestireno em *d*-limoneno foi comparada com outros terpenos (óleo de anis-estrelado, eucalipto, tomilho e camomila), com uma razão máxima de 1:1 em massa (GIL-JASSO et al., 2019). A separação entre a solução terpeno/poliestireno foi realizada pelo método de precipitação em metanol e finalmente seco. Na etapa de secagem, os solventes foram recuperados e reutilizados. A técnica de dissolução seguida pela precipitação em um anti-solvente é desestimulada pela quantidade proporcional de anti-solvente que é necessária para promover a precipitação eficiente do polímero (1/10 de relação solvente/anti-solvente) (CELLA, 2017). Além disso, os custos envolvidos apenas na perda de terpenos (solventes) e anti-solvente (etanol) durante o processo são expressivas do ponto de vista econômico e ambiental.

2.4.3 Técnicas de reciclagem com dissolução em acetato de etila

O acetato de etila é sintetizado, em geral, pelo processo conhecido como esterificação de Fischer, que consiste na reação do etanol com ácido acético, na presença de ácido forte, como exemplo o ácido sulfúrico. É considerado um solvente de baixa toxicidade, baixo custo e baixo impacto ambiental, principalmente quando o etanol e o ácido acético são de origem renovável. Esse solvente tem sido utilizado em diversas aplicações em alimentos, medicamentos e produtos químicos (CELLA et al., 2018).

Algumas propriedades importantes podem ser encontradas no solvente acetato de etila, tais como atoxicidade, origem renovável e baixo ponto de ebulição (PE), conforme mostrado na Tabela 2.6. O poliestireno se dissolve de forma eficaz no acetato de etila, sem ser necessário inserir qualquer tipo de energia no sistema. As técnicas desenvolvidas para separar o polímero do solvente, extrusão e evaporador tubular, são promissoras.

Tabela 2.6 - Propriedades do acetato de etila.

Característica	Unidades	Valor
Massa específica a 20 °C	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0,902
Massa molar	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	88,12
Temperatura de ebulição	°C	77,1
Temperatura de auto-ignição	°C	427
Calor latente de vaporização	$\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$	87,6
Solubilidade em água a 20 °C	$\% \text{ m}_{\text{acetato de etila}}\cdot\text{m}_{\text{água}}^{-1}$	8,7

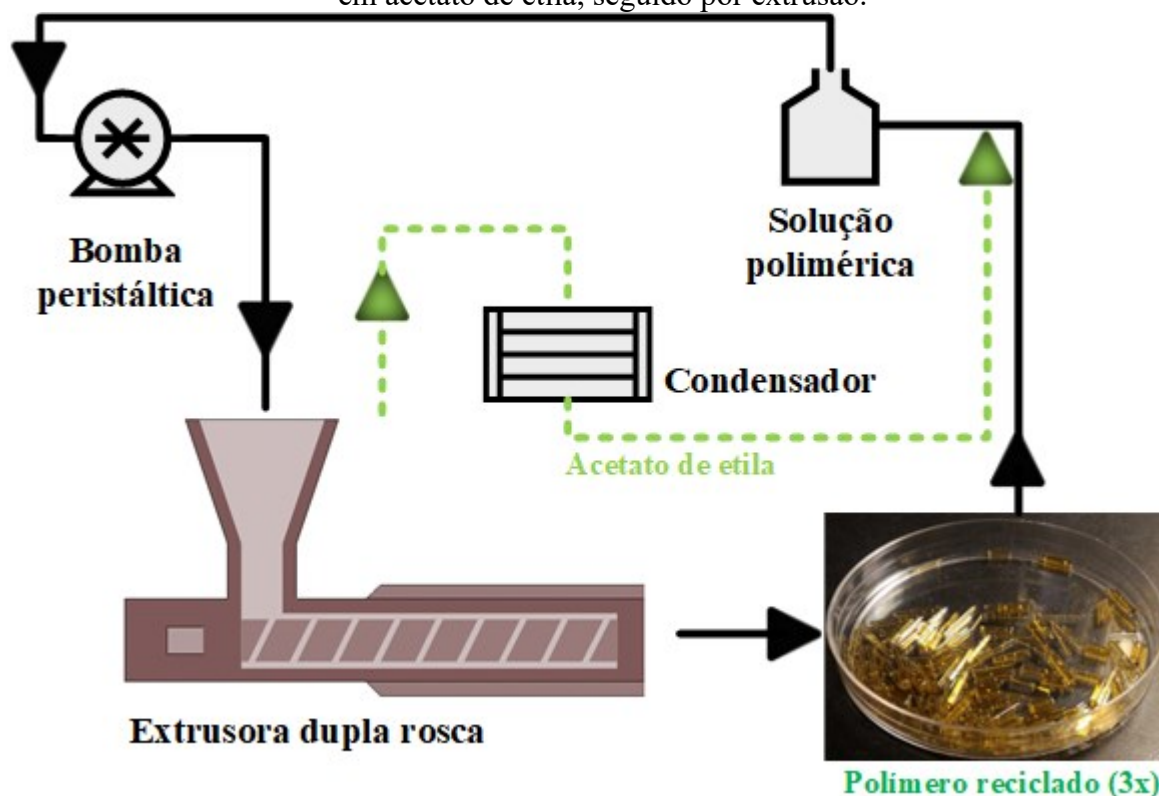
Fonte: CETESB (2017).

A técnica de separação da solução entre acetato de etila e XPS (35% em massa) utilizando a extrusão (Figura 2.16), é eficiente no sentido que produz um material pronto para comercializar, o pellet de PS. O solvente separado por evaporação pode ser facilmente recuperado por condensação. No entanto, a extrusora deve ser adaptada para operar com a enorme quantidade de vapores gerados, que causa uma redução significativa de material processado em extrusoras comuns. As temperaturas das seis zonas de aquecimento foram

fixadas em 130 °C, 140 °C, 145 °C, 155 °C, 175 °C, 200 °C e no cabeçote 200 °C (CELLA et al., 2018).

As etapas que ocorrem durante a reciclagem por extrusão são o rápido aquecimento da solução e a vaporização do acetato de etila, que causa a solidificação do PS, mas o cisalhamento e aquecimento o impedem de adquirir a forma sólida. O vapor sai pela zona de menor pressão, ou seja, no contrafluxo da extrusora. O PS é peletizado e adquire forma comercial.

Figura 2.16 - Esquema em ciclo fechado da reciclagem do poliestireno por meio da dissolução em acetato de etila, seguido por extrusão.

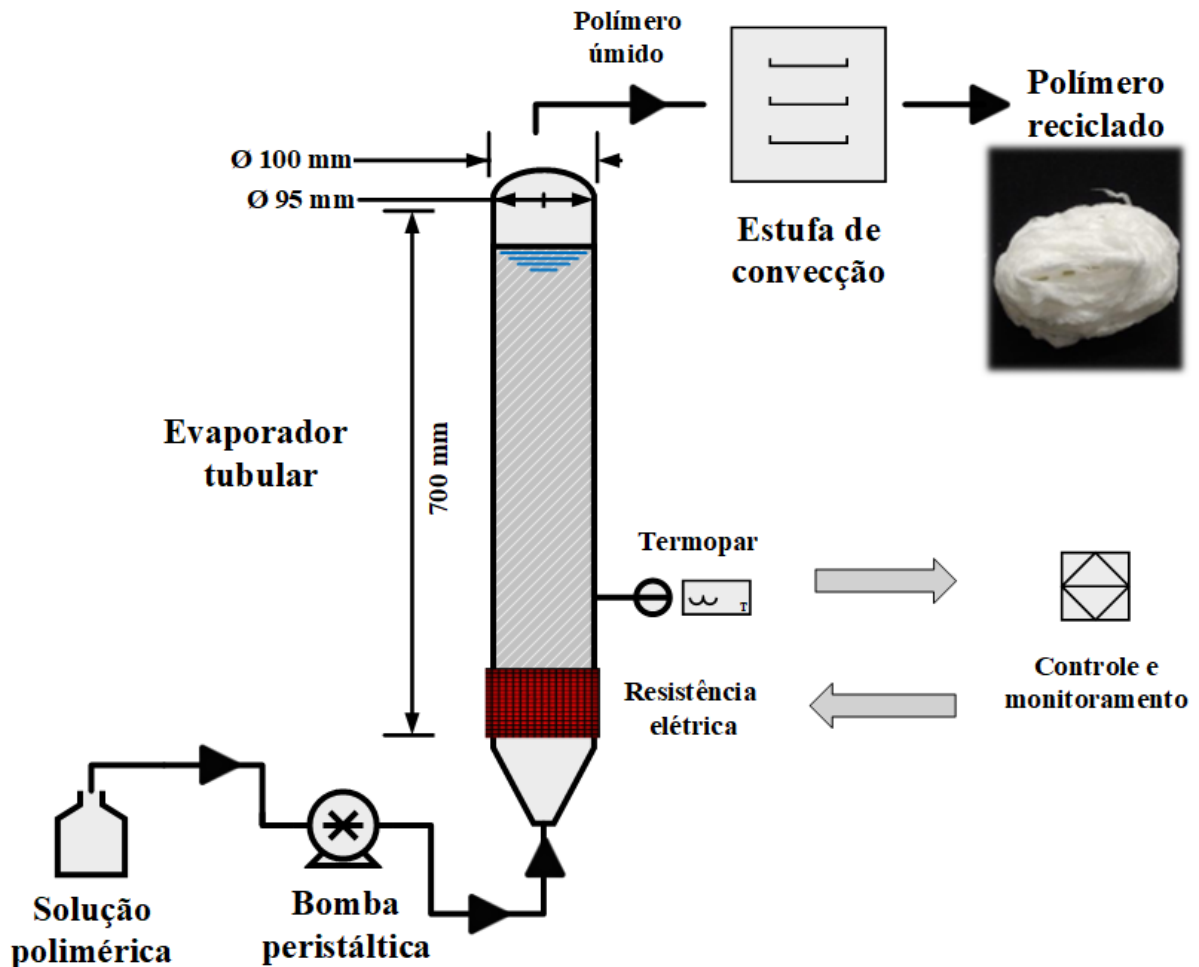


Fonte: adaptado de Cella et al. (2018).

O método de separação utilizando um evaporador tubular de cinco litros de água a 85 °C mostrado na Figura 2.17, gera um material de alta qualidade, tão bom quanto o material virgem. O PS reciclado contém água que deve ser removida, para facilitar posterior processamento em extrusoras, por exemplo. O solvente evaporado é facilmente condensado, mas forma um azeótropo (ALAMARIA; NAWAWI; ZAMRUD, 2015), que é uma mistura binária miscível, se limitando a 8,7% de água na mistura, como mostrado Tabela 2.6. O azeótropo não é prejudicial ao processo, uma vez que ficará em ciclo fechado e não afeta de forma expressiva a velocidade de dissolução do PS. Os eventos que ocorrem durante a separação entre polímero e solvente no evaporador tubular são, o rápido aquecimento da

solução que é alimentada no sentido ascendente, o que causa a evaporação do solvente e gera uma turbulência vigorosa, pois o vapor percorre o evaporador e sai pelo topo, enquanto o polímero se solidifica em função da perda de solvente e também é retirado pela parte superior. O PS reciclado é encaminhado para a secagem com objetivo de remover a umidade, que pode chegar a 50% da massa do material que é retirado do evaporador tubular.

Figura 2.17 - Esquema da reciclagem do poliestireno por evaporador tubular.



Fonte: adaptado de Cella et al. (2018).

A caracterização do material gerado por meio dos métodos de reciclagem é apresentada na Tabela 2.7 e na Figura 2.18. É possível observar uma redução do M_w do material reciclado em relação à amostra controle, o que indica que ocorreu degradação das cadeias poliméricas durante a reciclagem. A diminuição do M_w implica na redução do módulo elástico do material quando submetido a uma tensão, conforme mostrado na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Características do PS controle e PS reciclado pelo método de separação por extrusão e separação em evaporador tubular após 3 ciclos de reciclagem.

Amostra	Mw (kDa) ^a	PI ^b	Tg (°C) ^c	Tg (°C) ^d	E' 80°C (MPa) ^e
Controle	244	2,0	99,5	108,3	981
Extrusora	170	2,5	91,7	105,9	849
Evaporador tubular	178	2,4	99,9	111,7	871

^a Massa molar média (Mw).

^b Índice de Polidispersão (PI).

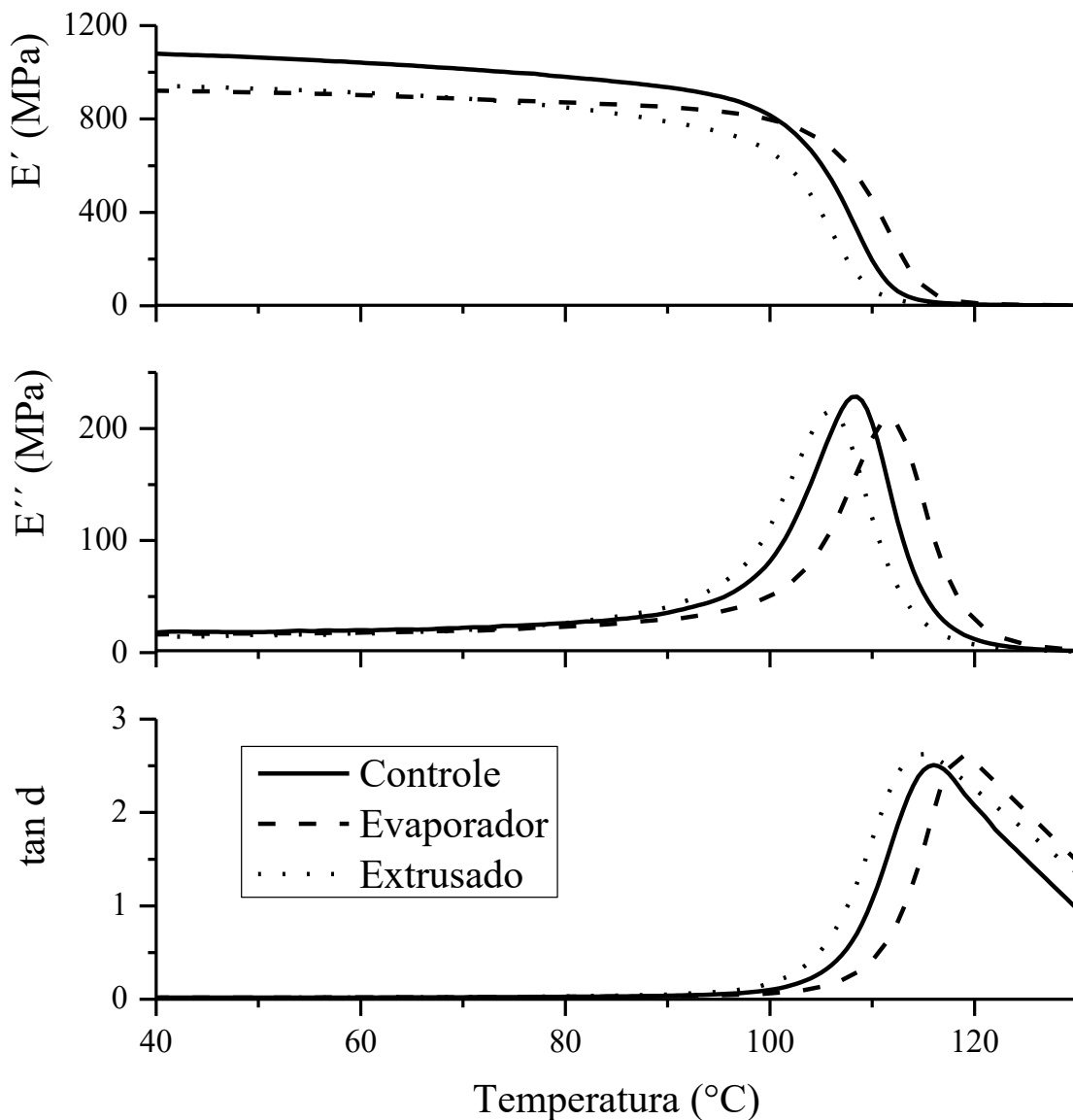
^c Temperatura de transição vítrea calculada por calorimetria de varredura diferencial (DSC).

^d Temperatura de transição vítrea calculada por análise dinâmico-mecânica (DMA).

^e Módulo de armazenamento.

Fonte: adaptado de Cella et al. (2018).

Figura 2.18 - Resultados do DMA do PS padrão, PS reciclado 3x por extrusão e PS reciclado 3x por evaporador tubular para: módulo elástico (E'), módulo de perda (E'') e amortecimento mecânico (tan d).



Fonte: adaptado de Cella et al. (2018).

2.4.4 Técnicas de reciclagem com dissolução em estireno

Esforços foram direcionados para a dissolução de PS em seu próprio monômero, o estireno, com o intuito de não separar o solvente do polímero, mas integralizá-lo na cadeia polimérica por meio da reação de polimerização do solvente. O monômero estireno é obtido, geralmente, a partir da desidrogenação catalítica de etilbenzeno que, por sua vez, é produzido pela reação entre etileno e benzeno.

O estireno, cujas propriedades são mostradas na Tabela 2.8, é um excelente solvente para dissolver o PS, permitindo atingir proporções mássicas de dissolução acima de 1:1 sem a necessidade de aumento de temperatura.

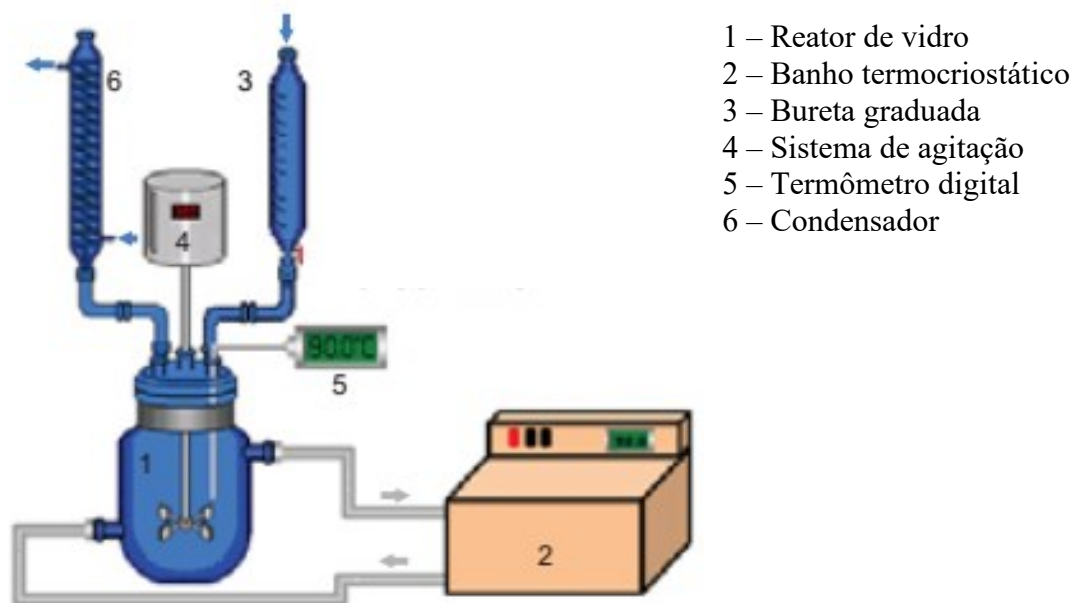
Tabela 2.8 - Características do estireno.

Características	Unidades	Valor
Massa específica a 25 °C	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0,906
Massa molar	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	104,15
Temperatura de ebulição	°C	145
Temperatura de auto-ignição	°C	450

Fonte: PubChem (2019).

A polimerização da solução composta por espumas semirrígidas de PS pós-consumo e estireno é uma boa alternativa para realizar a reciclagem desse resíduo. Nessa técnica, em específico, se utiliza a reação de polimerização em suspensão, esquematizada na Figura 2.19, que é caracterizada pelo uso de monômero insolúvel em uma fase contínua (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007; MACHADO et al., 2000), geralmente água (GONÇALVES et al., 2008), e pelo fato de que as gotas de monômero são dispersadas em uma fase contínua por meio da combinação entre elevada agitação e uso de agentes de suspensão (estabilizadores) (LENZI et al., 2003). A reação de polimerização inicia quando um iniciador (por exemplo, radical) é adicionado ao sistema (GONÇALVES et al., 2008), e a reação ocorre dentro da gota de monômero, que pode ser considerado como um microrreator, sujeito a um processo contínuo de coalescência e quebra da gota (SANTOS et al., 2008). As fases observadas durante a polimerização em suspensão são a transição das gotas de monômeros no estado líquido e de alta mobilidade para um estágio viscoso, tipicamente observado entre 30 e 60% de conversão, e acima de 70% de conversão formam partículas sólidas, esse último estágio também é chamado de Ponto de Identificação de Partículas (PIP) (MACHADO et al., 2000).

Figura 2.19 - Representação esquemática do sistema de polimerização em suspensão.



Fonte: adaptado de Nogueira (2012).

Recentemente, as grandes indústrias otimizaram a reação de polimerização do estireno, o que reduziu de forma significativa o tempo de processo para obtenção do PS. O EPS pós-consumo que é encaminhado para reciclagem contém, na grande maioria, impurezas que podem ser filtradas (quando dissolvido em solvente como o estireno) e na sequência aplicado o processo de polimerização em suspensão da solução. Na Tabela 2.9 são listados os principais parâmetros dos estudos realizados utilizando a polimerização da solução de estireno e PS ou espumas semirrígidas de PS.

Hashim e Brooks (2002) avaliaram os tamanhos das gotas formadas em reações de polimerização em suspensão de estireno, em que adicionaram a essa suspensão diferentes frações de poliestireno. Os pesquisadores concluíram que uma maior adição de poliestireno ao sistema reacional aumenta a viscosidade da fase dispersa, o que faz as forças viscosas se oporem as forças de quebra turbulenta desde os instantes iniciais de formação da suspensão (HASHIM; BROOKS, 2002).

Schlischtig (2003) investigou a polimerização do estireno em suspensão com adição de EPS e concluiu que a adição de polímero à reação de polimerização do estireno em suspensão eleva proporcionalmente a viscosidade da fase dispersa, o que aumenta a coalescência e por consequência aumenta o tamanho das partículas, pois a energia necessária para promover o quebramento e dispersão das partículas a diâmetros menores, deve ser grande o bastante para

vencer as forças viscosas (CITADIN, 2007; COSTA, 2006; HASHIM; BROOKS, 2002; OLIVEIRA, 2006; SCHLISCHTING, 2003).

Tabela 2.9 - Parâmetros utilizado na polimerização da solução composta por poliestireno e estireno.

Autor	PS ^a %	Holdup ^b %	Iniciador (1 g _{BPO} : 1000 g _{estireno})	Agente de suspensão (g·L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Hashim e Brooks (2002)	20	10	-	PVA (20)	30	3
Schlischtig (2003)	15	30	BPO (3,55)	PVP (2,14)	90	6
Oliveira (2006)	10	30	BPO (3,55) PTB (1,33)	PVP (1 a 3)	90 - 120	6
Costa (2006)	23,5	35	BPO (3,55) PTB (1,33)	PVP (0,57)	90 - 120	4
Citadin (2007)	10	30	BPO (3,55) PTB (1,33)	PVP (1)	90 - 120	6
Melo (2009)	40	20	BPO (40)	PVA (4,5)	80	5
Prado (2013)	20	35	BPO (3,55)	PVP (3)	90	7

^a percentual mássico de poliestireno presente na solução.

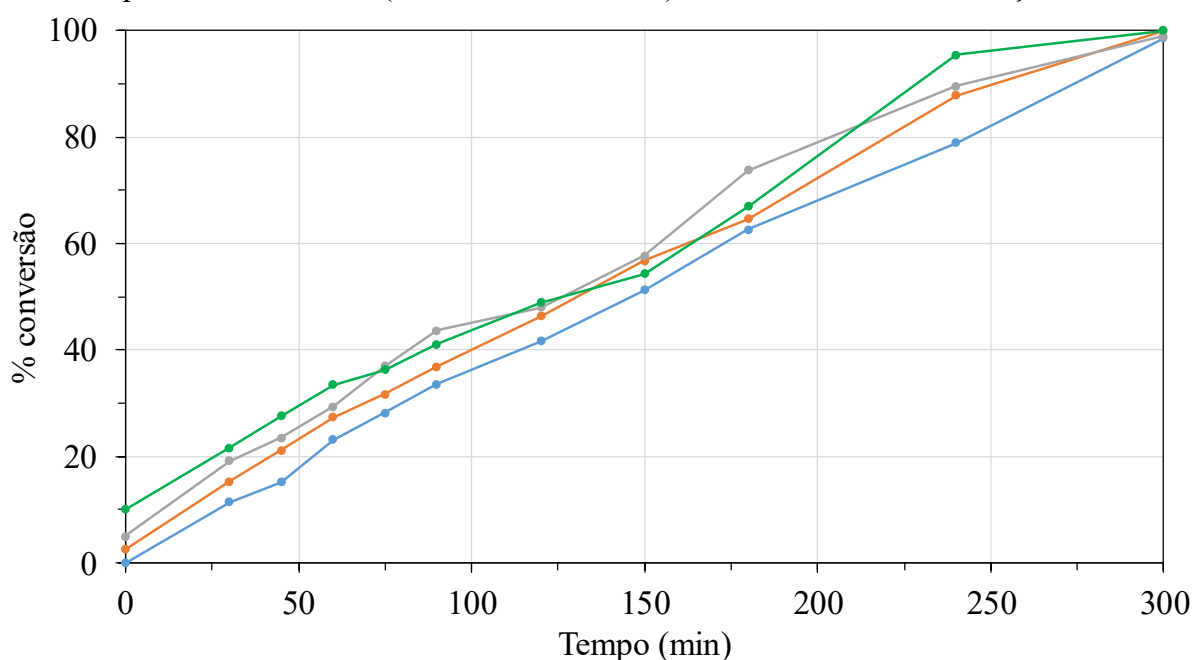
^b holdup é a relação entre o volume da fase orgânica e o volume total do meio reacional, composto por estireno e água.

Oliveira (2006) investigou a aplicação do método para reciclagem de poliestireno extrudado (XPS) em que constatou que a adição de XPS à reação de polimerização em suspensão provocou um incremento na viscosidade da fase dispersa, reduzindo a taxa de quebraamento e aumentando a coalescência das gotas de monômero/polímero. Com isso houve uma tendência à obtenção de partículas de maior tamanho, levando a um estreitamento da curva de distribuição de tamanho de partículas e a um deslocamento dessa distribuição para faixas de diâmetros maiores, o que é desejável no processo de produção de poliestireno, pois o controle do tamanho de partículas produzidas é facilitado (OLIVEIRA, 2006; PRADO, 2013).

O aumento da frequência de agitação faz com que as forças de turbulência aumentem em relação às forças viscosas, o que promove maior taxa de quebraamento e causa uma redução no tamanho médio das partículas, com o conseqüente aumento da dispersão dos tamanhos (SCHLISCHTING, 2003).

Com a adição de poliestireno no início da reação de polimerização do estireno é possível obter conversões maiores em tempos menores, conforme ilustrado na Figura 2.20 (OLIVEIRA, 2006; PRADO, 2013). No estudo realizado por Oliveira (2006) foi possível atender o teor máximo de estireno residual no polímero utilizado em aplicações alimentícias que é estabelecido em 0,25% pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Figura 2.20 - Conversões atingidas durante as reações de polimerização para diferentes percentuais de XPS (0%, 2,5%, 5% e 10%) adicionados em cada solução.



Fonte: adaptado de Oliveira (2006).

O material pós-consumo encaminhado para a reciclagem pode conter microrganismos patogênicos. No entanto, durante a reação de polimerização da solução entre estireno e EPS pós-consumo, ocorre a eliminação de qualquer contaminação microbiana, pois o meio reacional é muito agressivo (PRADO, 2013).

A conclusão que os autores obtiveram é de que o aumento da quantidade de poliestireno (>15%) na reação de polimerização do estireno causa a perda de estabilidade, requerendo maior consumo de agente de suspensão que poderá afetar de forma negativa o produto final (OLIVEIRA, 2006; SCHLISCHTING, 2003).

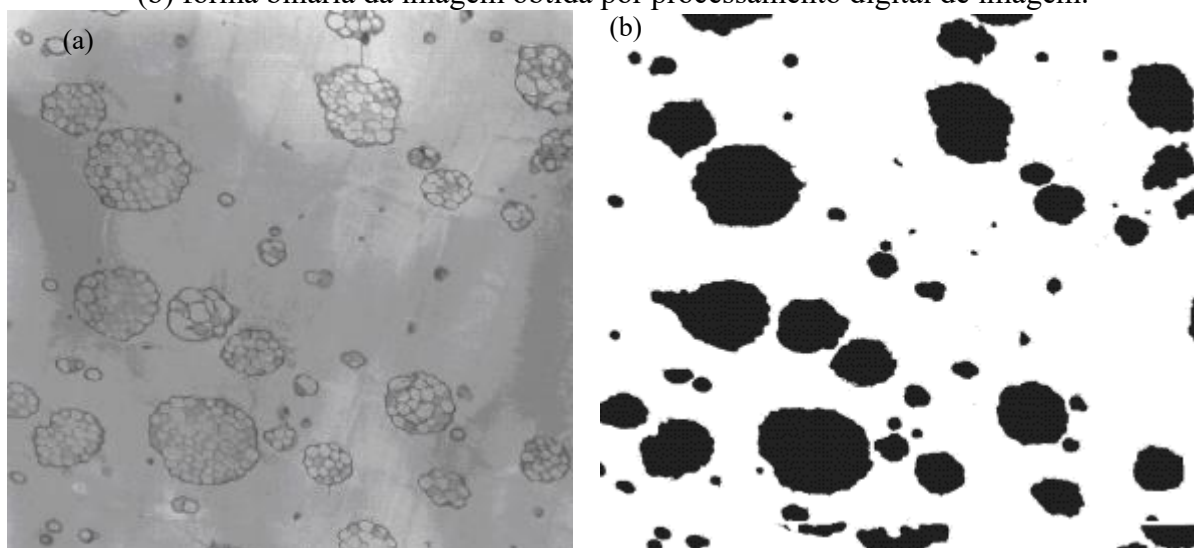
Contudo, há a necessidade de rever algumas estratégias para atingir atratividade ambiental e econômica por meio do aumento de resíduo dissolvido em estireno para posterior polimerização, o que reduz o uso de reagentes no processo. Também é interessante investigar o comportamento reológico das soluções compostas estireno e resíduo para auxiliar no entendimento do controle de partículas. O sucesso da reação de polimerização depende da

estabilidade da suspensão, e o aumento da viscosidade (adição de polímero) pode ser compensado pela combinação entre agente de suspensão e agitação do meio. Para sustentar a aplicação do método de reciclagem é necessária a avaliação da qualidade do material reciclado por meio da caracterização molecular, térmica, mecânica e química.

2.4.5 Reciclagem de HIPS por dissolução em estireno

O HIPS pode ser obtido a partir de duas rotas, por enxerto do polibutadieno (PB) durante a polimerização do estireno (ALFARRAJ; BRUCE NAUMAN, 2004; LEAL; ASUA, 2009; LUCIANI et al., 2005), ou durante a mistura em extrusora de dupla rosca (RIBEIRO; DOMINGUES JR.; RIEGEL, 2012). A principal função da inserção da segunda fase de PB na matriz de PS, conforme mostrado na Figura 2.21, é a diminuição da propagação das trincas que reflete na tenacificação do produto final, visto que o PS é um material pouco tenaz (ROVERE et al., 2008). Os blocos de poliestireno são responsáveis pelo comportamento termoplástico do copolímero (apresentam T_g em torno 100 °C) e os blocos de polibutadieno (T_g em torno de -90 °C) são responsáveis pelo comportamento elastomérico do material (RIBEIRO; DOMINGUES JR.; RIEGEL, 2012).

Figura 2.21 - Imagem obtida do HIPS por (a) microscopia eletrônica de transmissão (MET) e (b) forma binária da imagem obtida por processamento digital de imagem.



Fonte: adaptado de Rovere et al. (2008).

As propriedades do HIPS obtido na grafitação são ligeiramente melhores do que o HIPS obtido por meio da mistura entre PB ou SBS com PS (RIBEIRO; DOMINGUES JR.;

RIEGEL, 2012). O percentual de PB no HIPS pode variar, entretanto é limitado pela viscosidade a um máximo de 12% em massa de PB. Outro fator investigado é a aplicação desejada (ALFARRAJ; BRUCE NAUMAN, 2004; CUNHA et al., 2013; FREITAS et al., 2007; GRASSI; FORTE; DAL PIZZOL, 2001). As diversas aplicações desse material geram a necessidade de desenvolver metodologias de reutilização, recuperação e reciclagem (MASOOD et al., 2017).

Na literatura, os processos para a reciclagem do HIPS são mecânicos (LUNA et al., 2016; MASOOD et al., 2017; RIBEIRO; DOMINGUES JR.; RIEGEL, 2012), extrusão, onde é de grande dificuldade realizar a limpeza desse material, e em processos termoquímicos (reciclagem terciária) ou térmicos (recuperação energética). Tais métodos requerem uma quantidade de energia razoável e/ou geram contaminantes atmosféricos.

Como o resíduo de PS é dissolvido no seu monômero (estireno), pressupõe que o resíduo de HIPS também pode ser dissolvido, pois possui um alto teor de PS. Isso permite que seja possível aplicar a técnica de reciclagem por dissolução e polimerização. Em um estudo realizado por Melo et al. (2014) foi investigada a dissolução de HIPS (6% de PB) em estireno e sua posterior polimerização, de modo a avaliar a cinética reacional, donde se concluiu que o PB não afeta de forma expressiva a polimerização dentro do intervalo investigado.

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.5.1 Reometria

O comportamento reológico de uma solução que possui macromoléculas de elevada massa molecular pode ser mensurado em viscosímetros capilares ou em reômetro. A caracterização do comportamento deformacional de soluções poliméricas é crucial para entender a dinâmica da estabilidade da fase dispersa em processos de polimerização em suspensão, por exemplo. As propriedades investigadas são: elasticidade, viscosidade e plasticidade. A viscosidade está associada à taxa de deformação de uma substância quando submetida a uma tensão (KLEIN, 1996).

A viscosidade de soluções poliméricas é mensurada por meio da relação entre taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento aplicada, levando em consideração a temperatura e propriedades físicas e químicas (CHEN et al., 2012). Quanto mais forças de coesão existir entre as moléculas, mais viscosa será a massa, ou seja, mais difícil de escoar devido ao seu maior coeficiente de viscosidade.

Em um estado sem tensões, as cadeias poliméricas estarão em uma conformação aleatória (maior entropia). Como exemplos desse tipo de conformação estão os polímeros em solução ou no estado fundido em ausência de escoamento. Ao aplicar uma tensão ocorre a deformação do polímero, provocando o alinhamento das cadeias, e o sistema se torna mais ordenado (menor entropia). Ao retirar a tensão, a cadeia do polímero tende a retornar ao seu estado de equilíbrio termodinâmico, ou seja, a conformação aleatória (ou enovelada) (BARRA, 2008; LARSON; DESAI, 2015).

Um exemplo de equipamento empregado para obter propriedades reológicas de fluidos é o reômetro de torque, no qual a amostra é colocada entre placas paralelas, por exemplo, e então é aplicada uma taxa de cisalhamento. Como resposta desse equipamento, é medida a tensão cisalhante. A partir da tensão cisalhante é possível estimar por meio de correlações a viscosidade aparente e o comportamento do fluido. No caso específico deste trabalho, o fluido a ser avaliado é uma solução composta por estireno e poliestireno.

O fluido pode apresentar diferentes comportamentos, de acordo com a Figura 2.22. O fluido newtoniano é aquele em que a viscosidade é função da temperatura e pressão, porém independe da taxa de cisalhamento aplicada ao fluido, como mostrado na Equação 2.8. Enquanto os fluidos não newtonianos têm viscosidade efetiva dependente da temperatura, pressão e da taxa de cisalhamento aplicada. Estes são divididos em: independentes do tempo; dependentes do tempo e viscoelásticos.

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad \text{Equação 2.8}$$

em que τ é a tensão cisalhante, μ é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento.

Entre os fluidos não newtonianos independentes do tempo podemos citar: fluidos que obedecem o modelo de potência de Ostwald & de Waele (lei de potências) mostrado na Equação 2.9, em que se $n > 1$ o fluido é dilatante, $n = 1$ o fluido é newtoniano e $n < 1$ o fluido é pseudoplástico (BOCA SANTA et al., 2018). O fluido dilatante tem viscosidade efetiva crescente com a elevação da taxa de deformação. Enquanto o fluido pseudoplástico tem viscosidade efetiva (μ_f) decrescente com o aumento da taxa de cisalhamento.

$$\mu_f = k \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad \text{Equação 2.9}$$

em que n é o índice de comportamento do escoamento e k é o índice de consistência do fluido.

Os fluidos não newtonianos, que independem do tempo e apresentam tensão de cisalhamento inicial são os viscoplásticos (ou fluidos de Bingham), conforme apresentado na Equação 2.10, que ocorre em sistemas que apresentam alta concentração de cadeias poliméricas e a interação entre elas exerce grande influência sobre a viscosidade do fluido. Para tentar explicar o comportamento de soluções com altas concentrações, Hershel e Bulckley modificaram a equação da lei de potência, adicionando um termo de tensão inicial, Equação 2.11.

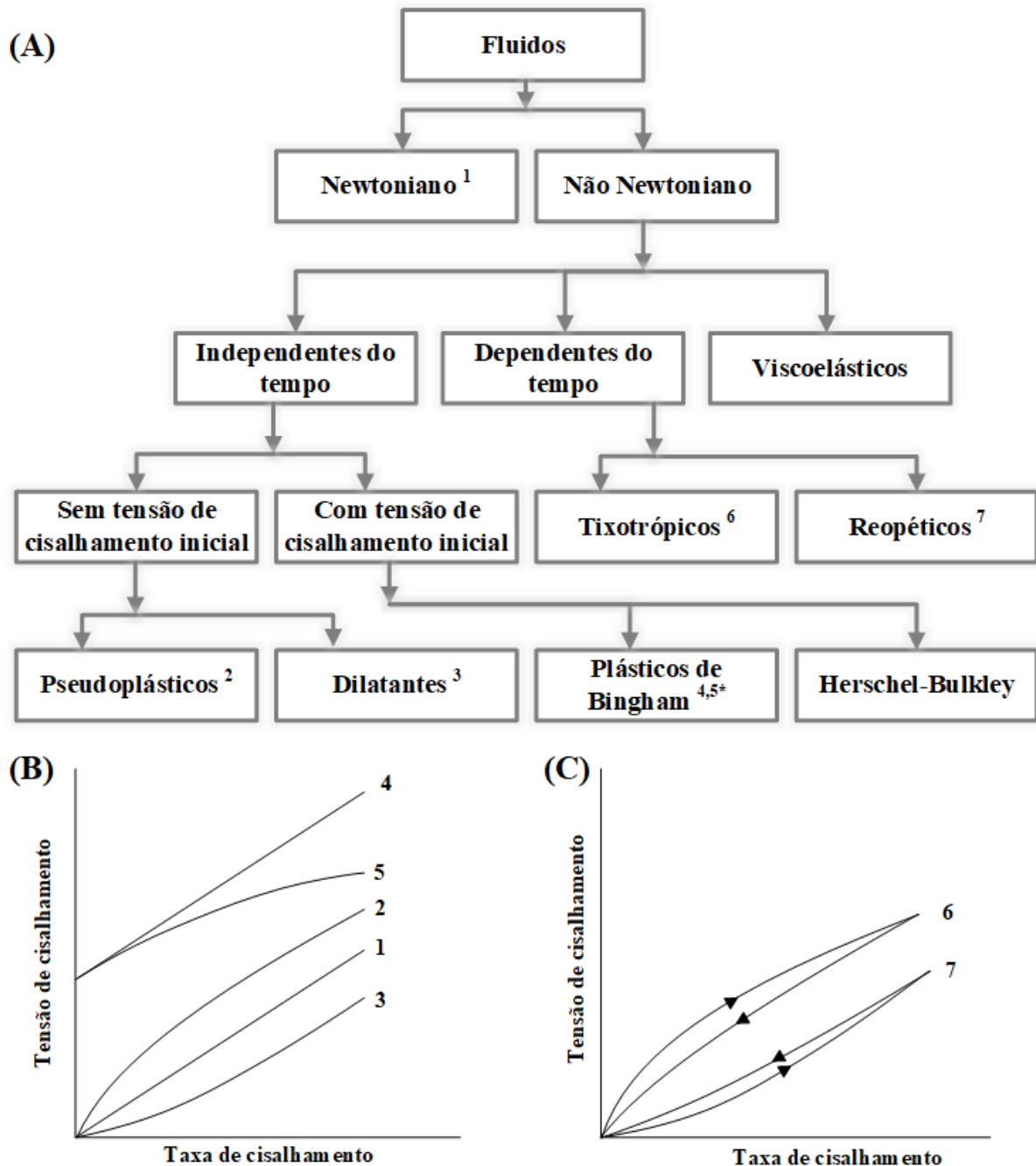
$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad \text{Equação 2.10}$$

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad \text{Equação 2.11}$$

em que τ_0 é a tensão de cisalhamento inicial, $n > 1$ para fluidos dilatante e $n < 1$ para fluido pseudoplástico.

Os fluidos não newtonianos dependentes do tempo são classificados em: tixotrópicos, que apresentam diminuição da viscosidade aparente do fluido em função do tempo a uma taxa de cisalhamento especificada; e os reopéticos, que apresentam aumento da viscosidade aparente do fluido em função do tempo a uma taxa de deformação especificada. Os fenômenos de viscoelasticidade (fluido não newtoniano) ocorrem em sistemas poliméricos (sólido ou líquido).

Figura 2.22 - (A) comportamento dos fluidos em relação aos perfis de tensão de cisalhamento e em função da taxa de cisalhamento para (B) independentes e (C) dependentes do tempo.



* Pseudoplástico com limite de escoamento.

Fonte: adaptado de Kessler (2017) e Barra (2008).

2.5.2 Perfil de conversão do monômero

A determinação de monômero residual se faz necessária para o cumprimento da legislação que limita a 0,25% em massa a composição de estireno residual em material plástico para contato com alimentos, de acordo com diretrizes do Ministério da Saúde da Agência

Nacional de Vigilância Sanitária através da Resolução Nº 105. A conversão de monômero durante a polimerização depende da quantidade de iniciador inserido, tempo de reação e temperatura. Existem diversos métodos na literatura que podem ser utilizados para realizar essa medição, dentre eles o gravimétrico, a cromatografia gasosa acoplado ao *headspace*, espectroscopia e fotometria (OLIVEIRA, 2006).

Para a realização da polimerização de adição do estireno utilizando o iniciador peróxido de benzoíla (BPO), pode-se empregar uma temperatura de 90 °C e tempo de aproximadamente 5 horas, considerando uma quantidade de iniciador equivalente a $3,55 \cdot 10^{-3}$ vezes o monômero (CITADIN, 2007; COSTA, 2006; OLIVEIRA, 2006). As principais etapas reacionais que ocorrem durante a polimerização do estireno são a iniciação, seguido pela propagação e a terminação. Também são observados alguns efeitos de difusão que interferem na conversão de monômero como: efeito gaiola, causado pelas moléculas que envolvem o iniciador decomposto em dois radicais primários, que podem se recombinar formando novamente a molécula de iniciador ou podem até se decompor formando radicais secundários capazes de reagir entre si formando moléculas estáveis que não provocam a iniciação de novas cadeias poliméricas, esse efeito está relacionado à eficiência do iniciador; o efeito gel está relacionado à viscosidade decorrente do crescimento das macrocadeias com conseqüente redução da mobilidade dessas; e o efeito vítreo que, dependendo do sistema, é originado em uma determinada conversão crítica na qual a T_g da mistura será igual a temperatura de polimerização (CITADIN, 2007).

2.5.3 Massa molecular média

A massa molecular de um polímero define grande parte de suas propriedades mecânicas e térmicas, bem como suas aplicações. Assim, sua investigação se torna importante no processo de síntese. A massa molecular média pode ser determinada utilizando viscosímetro capilar ou cromatografia líquida de permeação em gel (GPC), por exemplo. A massa molecular média numérica (M_n) consiste no somatório da massa molecular de todas as cadeias poliméricas dividido pelo número total de cadeias, conforme pode ser observado na Equação 2.12. A massa molecular média ponderal (M_w) corresponde a medida ponderada do tamanho das cadeias, conforme mostrado na Equação 2.13. Ainda, os polímeros apresentam cadeias moleculares com massas distintas, definida pelo Índice de Polidispersão (PI, do inglês *polydispersive index*), conforme exposto na Equação 2.14.

$$M_n = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x} \quad \text{Equação 2.12}$$

$$M_w = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x M_x^2}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x M_x} \quad \text{Equação 2.13}$$

$$PI = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{Equação 2.14}$$

em que N_x é o número de moléculas do polímero com massa molecular M_x .

2.5.4 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

A análise de espectroscopia é baseada na interação da radiação eletromagnética com a matéria, classificada em três processos distintos, que são a absorção, a emissão e o espalhamento de radiação. Por meio dessa técnica é possível inferir sobre os grupos químicos que integram o polímero. Entre os equipamentos para obtenção do espectro infravermelho (IR), pode-se citar o espectrofotômetro dispersivo e o espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). Alguns dos principais componentes do espectrofotômetro FTIR são a fonte de radiação, o interferômetro, o compartimento de amostra e o detector de radiação IR. Ainda, existem três modos de operação do IR que são o longínquo ou afastado ($10 - 400 \text{ cm}^{-1}$), médio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) e próximo ($4000 - 12820 \text{ cm}^{-1}$) (CANEVAROLO JR, 2007; LUCAS; SOARES; ELISABETH, 2001).

2.5.5 Análise dinâmico-mecânica

A análise Dinâmico-Mecânica (DMA), também conhecida por análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DTMA), consiste na aplicação de uma tensão ou deformação mecânica oscilatória senoidal de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso das quais obtém-se, respectivamente, a deformação e tensão. Através dessa técnica é possível determinar propriedades viscoelásticas de materiais. Permite obter informações sobre o módulo elástico (E'), módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou fricção interna [$\tan(\delta)$]

= E''/E']. Partindo dessas informações pode-se correlacionar com propriedades como tenacidade, resistência ao impacto e rigidez. Outra possibilidade é a obtenção da temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) de forma direta, sendo bem mais precisa, além da determinação de transições secundárias relacionadas aos grupos ou partes de grupos laterais da cadeia polimérica (CANEVAROLO JR, 2007; HAINES, 2002; LUCAS; SOARES; ELISABETH, 2001).

Quando submetidos a uma tensão cíclica, os materiais poliméricos apresentam uma deformação como resposta, que pode estar atrasada (defasada) num ângulo δ em relação a tensão realizada. Isso se deve ao tempo necessário para que ocorram acomodações moleculares relacionadas ao fenômeno de relaxação da cadeia, segmentos ou grupos laterais do material polimérico. As propriedades viscoelásticas podem ser afetadas pelo modo de deformação mecânica no DMA, que pode ser: compressão, tração, torção, cisalhamento sanduiche, flexão em três pontos, flexão fixa em dois pontos e flexão fixa em um ponto (CANEVAROLO JR, 2007; HAINES, 2002).

2.5.6 Ensaio de tração

Para determinação de propriedades mecânicas de filmes flexíveis, o que inclui os filmes poliméricos, foi utilizado o texturômetro. Esse equipamento mede a força de trabalho de compressão ou estiramento de maneira constante. Nesse teste, duas garras prendem as extremidades do corpo de prova e promovem a alongação do mesmo, a uma velocidade constante, compilando os resultados de alongamento até a ruptura e resistência à tração no tempo. A partir dessa análise também podem ser extraídas propriedades como módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão máxima. O arranjo molecular exerce grande influência na resistência à tração e alongação na ruptura. No caso específico do HIPS, o percentual de polibutadieno na matriz de PS confere maior tenacidade ao material, e assim amplia suas propriedades mecânicas.

2.5.7 Microscopia eletrônica

A microscopia eletrônica permite o estudo da estrutura fina e morfologia de materiais (CANEVAROLO JR, 2007). O tamanho da estrutura a ser analisada determina o tipo de instrumento que será utilizado. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a

avaliação da superfície numa resolução de até 10 nm, enquanto a microscopia eletrônica de transmissão (MET) possibilita avaliar tanto a superfície como seu interior a uma resolução de 0,3 nm. A MEV é uma técnica muito versátil para obtenção da caracterização superficial de amostras. Seu funcionamento consiste em um feixe fino de elétrons de alta energia que incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a amostra emite o elétron produzindo a imagem de elétrons secundários (ES) (CANEVAROLO, 2004).

Dentre as técnicas para caracterizar a morfologia superficial do HIPS e identificar a distribuição da fase de polibutadieno na matriz de poliestireno, o MET apresenta mais vantagens. Tal técnica possibilita a visualização da morfologia, defeitos, estrutura cristalina e relações de orientação entre as fases. O preparo da amostra é mais difícil em relação ao MEV (recobrimento a ouro), pois demanda o uso de um ultramicrotomo para cortar as finas camadas (90 nm) e um agente oxidante da matriz de PB, responsável pelo contraste, como tetraóxido de ósmio (OsO_4) ou rutênio (RuO_4) (MASOOD et al., 2017).

2.6 ANÁLISE CRÍTICA DA RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIESTIRÊNICOS

O ramo da reciclagem de resíduos poliestirênicos pós-consumo, em especial as espumas semirrígidas, apresenta uma notória barreira de entrada, que é a inviabilidade de tecnologias que auxiliem no gerenciamento e reciclagem de materiais plásticos. Para enfrentar esse desafio é necessário aprofundamento técnico. Neste sentido, emerge a tecnologia de reciclagem por dissolução, que pode se tornar uma alternativa de baixo custo se bem estabelecida e assim, abranger as mais diversas localidades. Até antes desse trabalho, a separação entre polímero dissolvido em solvente não se apresentava como uma tecnologia de reciclagem atrativa para ser aplicada em larga escala, isso em função da quantidade proporcional de solvente empregada, que era elevada, ou até mesmo da elevada temperatura empregada que gera degradação do material.

Ao aplicar a técnica de polimerização *in situ* de resíduos poliestirênicos (ou seja, dissolução do resíduo seguido pela polimerização), com percentuais elevados de resíduo dissolvido em estireno, agrega valor. Pois abre uma janela de oportunidades como a produção de blendas, materiais particulados de tamanho controlado, incorporação de aditivos e produção de copolímeros durante o processo de reciclagem. É prudente salientar que a não reciclagem desses materiais causa impactos ambientais que perpetuarão por gerações. Agregar valor ao

resíduo é uma das saídas que contempla eficácia e efetividade para auxiliar o correto gerenciamento desse tipo de material.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados e descritos os equipamentos e materiais utilizados, assim como os procedimentos metodológicos empregados no desenvolvimento dos experimentos laboratoriais e referentes à caracterização dos materiais. Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.1 MATERIAL

3.1.1 Materiais poliméricos

O resíduo de EPS foi fornecido pela empresa de reciclagem Resume Ltda. O resíduo de HIPS utilizado nos experimentos foi adquirido junto a Topform Indústria Plástica Ltda (São Paulo, Brasil). O SBS (Código FG1901) utilizado nos experimentos foi fornecido pela Kraton®.

3.1.2 Reagentes

O solvente utilizado para dissolução foi o estireno, fornecido pela Innova S.A. (São Paulo, Brasil), e possui pureza de 99.6% com concentração de inibidor p-terc-butilcatecol de 12 ppm.

O agente de suspensão poli(vinil pirrolidona) k-90 (PVP) tem M_w de 360.000 $g \cdot mol^{-1}$ e foi fornecido pela Termotécnica Químicos Ltda (Santa Catarina, Brasil).

Peróxido de benzoíla L-W75 (BPO), iniciador usado para indução do crescimento das cadeias durante a reação de polimerização, foi adquirido junto a Akzo Nobel e tem pureza de 75% e 5% de O_2 ativo.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENÇÃO

Os resíduos de EPS e HIPS foram secos em estufa de convecção forçada a 60 °C (modelo CE-220/336, Cienlab, Brasil) até atingir massa constante. Em seguida, o material foi dissolvido em estireno nas diferentes condições listadas na Tabela 3.2, Tabela 3.3 e Tabela 3.4. Depois foi adicionado BPO na solução e então agitado (modelo RW 20, IKA, Alemanha) por

dois minutos antes de ser completamente adicionado no reator de agitação (1 L, FGG, São Paulo), contendo água destilada e PVP a uma temperatura de 90 °C, controlada por banho termocriostático modelo MQBMP-01 (São Paulo, Brasil), conforme ilustrado na Figura 3.1. A quantidade de BPO foi fixada em 0.45% em relação a massa de estireno (GONÇALVES et al., 2008; MASCIOLI, 2001). No final do tempo de reação, 5 horas, o polímero foi seco em estufa de convecção forçada a 60 °C por 24h. Em seguida, o material foi submetido à análise granulométrica em um conjunto de peneiras para determinar a distribuição do tamanho das partículas.

O tamanho da partícula de PS é uma propriedade importante para executar a impregnação do pentano e expansão da pérola para obter o EPS (NEVES et al., 2010). As partículas menores que 425 µm perdem o pentano rapidamente e não expandem muito bem, enquanto partículas maiores que 1400 µm precisam de muito tempo para a impregnação de pentano e expansão (KLODT; GOUGEON, 2003; MACHADO et al., 2005; SCHEIRS; PRIDDY, 2003). Assim há um grande interesse nas partículas entre 425 e 1400 µm que possuem tamanho apropriado para expansão.

O delineamento fracionado corrotacional, apresentado na Tabela 3.1, foi utilizado para investigar os efeitos entre variáveis, ponto ótimo de operação e se alguma delas apresenta comportamento quadrático. Os intervalos definidos para cada variável foram balizados por informações extraídas da literatura, com exceção da variável incremento de EPS, que foi utilizados valores acima do que é previsto na literatura. Os valores codificados e o tratamento estatístico foram determinados utilizando o software *Statistica 10*[®].

Tabela 3.1 - Planejamento fracionado corrotacional (4 fatores, 5 níveis, 3 repetições do ponto central) dos experimentos realizados para reciclagem do resíduo de EPS utilizando o método de polimerização em suspensão.

Fatores	Unidade	Valor				
		- σ	- 1	0	+ 1	+ σ
^a EPS %	$g \cdot g^{-1}$	13,18	20,00	30,00	40,00	46,82
^b Holdup %	$L \cdot L^{-1}$	23,18	30,00	40,00	50,00	56,82
Agitação	RPM	429,6	600,0	850,0	1100,0	1270,4
PVP	$g \cdot L^{-1}$	2,25	2,80	3,60	4,40	4,95

^a $[EPS \cdot (EPS + Estireno)^{-1}]$

^b $[reagentes \cdot (H_2O + reagentes)^{-1}]$

Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

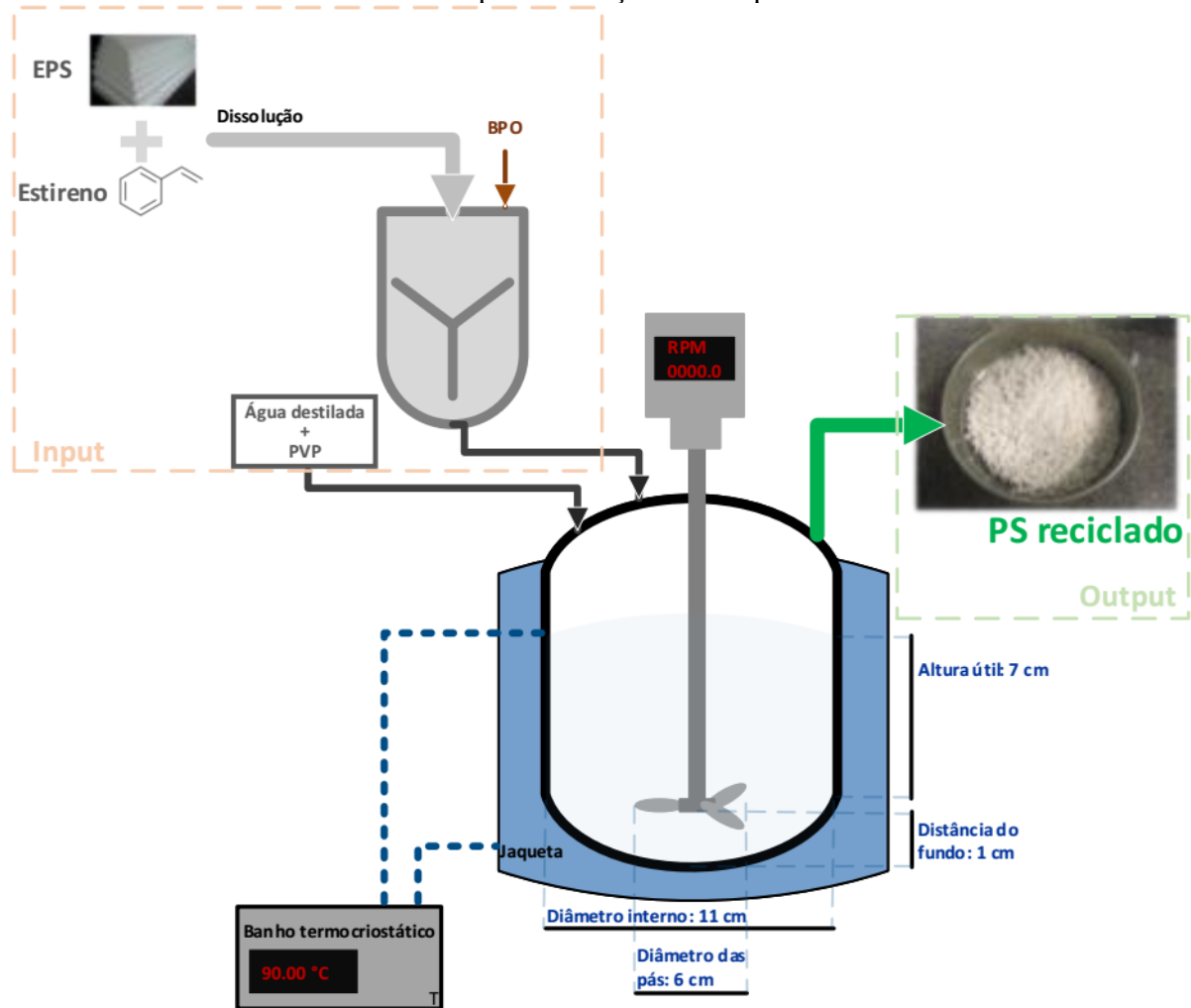
Tabela 3.2 - Valores codificados e reais do planejamento fracionado com composto central corrotacional para 5 níveis e 4 fatores: X₁ - EPS (%); X₂ - Rotação (RPM); X₃ - Holdup (%); e X₄ - PVP (g L⁻¹).

X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	EPS (%)	Rotação (RPM)	Holdup (%)	PVP (g·L ⁻¹)
1	1	1	-1	40	1100	50	2,8
1	1	-1	-1	40	1100	30	2,8
1	-1	1	1	40	600	50	4,4
-1	1	-1	1	20	1100	30	4,4
1	-1	-1	1	40	600	30	4,4
-1	-1	1	-1	20	600	50	2,8
-1	1	1	1	20	1100	50	4,4
-1	-1	-1	-1	20	600	30	2,8
-1,68	0	0	0	13,18	850	40	3,6
1,68	0	0	0	46,82	850	40	3,6
0	-1,68	0	0	30	429,55	40	3,6
0	1,68	0	0	30	1270,45	40	3,6
0	0	-1,68	0	30	850	23,18	3,6
0	0	1,68	0	30	850	56,82	3,6
0	0	0	-1,68	30	850	40	2,25
0	0	0	1,68	30	850	40	4,95
0	0	0	0	30	850	40	3,6
0	0	0	0	30	850	40	3,6
0	0	0	0	30	850	40	3,6

Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

O planejamento fracionado foi utilizado principalmente com o intuito de obter as condições ótimas de operação para obtenção de partículas com diâmetro controlado, entre 1400-425 µm (Y₁). Os efeitos que foram avaliados (fatores) foram o incremento de EPS, holdup, agitação e agente de suspensão. Também foi investigado o efeito dos fatores sobre o d₁₀ (Y₂), d₃₂ (Y₃) e d₄₃ (Y₄), que são descritos no Item 3.2.4.

Figura 3.1 - Representação esquemática do aparato experimental utilizado para dissolução do resíduo e polimerização em suspensão.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

As condições para reciclagem do resíduo de HIPS estão listadas na Tabela 3.3. Os procedimentos experimentais foram os mesmos utilizados para a reciclagem do EPS. Para efeito de comparação, foi compensado o percentual de PB no material reciclado, sintetizando-se um HIPS com 8% (em massa) de PB e então testadas as condições listadas na Tabela 3.4, de modo a manter 8% de PB no produto final. Como fonte de polibutadieno, foi utilizado SBS (matriz composta por PB-70% e PS-30%) que é dissolvido em estireno para então aplicar a polimerização em suspensão.

Tabela 3.3 - Condições dos experimentos realizados para reciclagem de HIPS_R (Resíduo).

Parâmetro	Unidade	Valor			
% [HIPS·(HIPS + Estireno) ⁻¹]	g·g ⁻¹	20,0	30,0	40,0	50,0
% [Estireno·(HIPS + Estireno) ⁻¹]	g·g ⁻¹	80,0	70,0	60,0	50,0
% [reagentes·(H ₂ O+reagentes) ⁻¹]	L·L ⁻¹	20,0	20,0	20,0	20,0
Agitação	RPM	600,0	600,0	600,0	600,0
PVP	g·L ⁻¹	6,0	6,0	6,0	6,0

BPO: 0,45% m/m de estireno e temperatura de 90°C.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Tabela 3.4 - Condições dos experimentos realizados para reciclagem de HIPS_S (Sintético, 8% de PB).

Parâmetro	Unidade	Valor			
% [HIPS·(HIPS + SBS + Estireno) ⁻¹]	g·g ⁻¹	9,7	21,0	32,3	43,5
% [SBS·(HIPS + SBS + Estireno) ⁻¹]	g·g ⁻¹	10,3	9,0	7,7	6,5
% [Estireno·(HIPS + SBS + Estireno) ⁻¹]	g·g ⁻¹	80,0	70,0	60,0	50,0
% [reagentes·(H ₂ O+reagentes) ⁻¹]	L·L ⁻¹	30,0	30,0	30,0	30,0
Agitação	RPM	700,0	700,0	700,0	700,0
PVP	g·L ⁻¹	6,0	6,0	6,0	6,0

BPO: 0,45% m/m de estireno e temperatura de 90°C.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE POLIMERIZAÇÃO EM MASSA

De modo alternativo, priorizando o máximo de resíduo reciclado por batelada e aliado ao menor consumo de estireno, foram realizados os experimentos de polimerização em massa. Os resíduos foram dissolvidos em estireno e então aplicados as condições propostas na Tabela 3.5 para polimerização em massa. O delineamento fracionado composto central ortogonal teve como variável dependente o M_w (Z), com 3 fatores e 5 níveis, resultando em 16 combinações de condição de processo, em que foram investigadas as seguintes variáveis independentes: W_1 - temperatura (°C); W_2 - BPO (%_{est.}); e W_3 - resíduo de EPS (%). As variáveis concentração de BPO e temperatura foram escolhidas com base em trabalhos reportados na literatura e em função da grande interferência na reação de polimerização. Equanto que o incremento de EPS foi em função de avaliar a eficácia do processo. O procedimento experimental de polimerização em massa consistiu na dissolução de materiais poliestirênicos em estireno, seguido pela homogeneização da solução e acréscimo de BPO para então alocar em tubos cilíndricos de 50 ml e mantidos por 5 horas em banho termocriostático nas temperaturas definidas.

Tabela 3.5 - Delineamento para composto central ortogonal para polimerização em massa com variáveis reais e codificadas: W_1 -temperatura ($^{\circ}\text{C}$); W_2 - BPO ($\%_{\text{est.}}$); e W_3 - resíduo de EPS.

Variáveis codificadas			Variáveis reais		
W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3
-1,00	-1,00	-1,00	85,00	0,10	60,00
-1,00	-1,00	1,00	85,00	0,10	80,00
-1,00	1,00	-1,00	85,00	0,64	60,00
-1,00	1,00	1,00	85,00	0,64	80,00
1,00	-1,00	-1,00	95,00	0,10	60,00
1,00	-1,00	1,00	95,00	0,10	80,00
1,00	1,00	-1,00	95,00	0,64	60,00
1,00	1,00	1,00	95,00	0,64	80,00
-1,29	0,00	0,00	83,56	0,37	70,00
1,29	0,00	0,00	96,44	0,37	70,00
0,00	-1,29	0,00	90,00	0,02	70,00
0,00	1,29	0,00	90,00	0,72	70,00
0,00	0,00	-1,29	90,00	0,37	57,13
0,00	0,00	1,29	90,00	0,37	82,87
0,00	0,00	0,00	90,00	0,37	70,00
0,00	0,00	0,00	90,00	0,37	70,00

Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Foi investigada também a dinâmica de evolução do M_w como função do incremento de EPS e HIPS na polimerização em massa, para verificar efeitos de limitação de crescimento da cadeia. Nesses ensaios a temperatura e a quantidade de BPO foram fixadas em 90°C e 0,37 % m/m de estireno, respectivamente.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Reometria rotacional

O comportamento reológico das soluções poliméricas, compostas por EPS dissolvido em estireno, foram analisadas em reômetro rotacional (modelo MARS II, Haake, Alemanha), na configuração de placas paralelas com diâmetro de 60 mm, 2 mm-gap e a temperatura do sensor fixada a 23°C . A taxa de cisalhamento variou de 0 até 500 s^{-1} , com rampa de 2 minutos,

e após foi aplicado uma taxa descendente até 0 s^{-1} , com rampa de 2 minutos. As análises foram efetuadas no LCP/CTC/UFSC. As curvas obtidas foram ajustadas às equações fornecidas pela literatura para investigar o efeito do aumento da adição de EPS na solução.

3.4.2 Perfil de dissolução em função da variação de temperatura

Neste teste para determinar o perfil de dissolução do resíduo (EPS e HIPS), o polímero foi adicionado em 20 ml de estireno até a completa dissolução observada visualmente em uma determinada temperatura e tempo, considerando uma taxa de aquecimento de 40°C h^{-1} aplicada em degrau para cada ponto de temperatura. As temperaturas utilizadas para os experimentos variaram de 30°C a 90°C . Limitou-se os experimentos ao aquecimento de até 90°C pois esta é a temperatura ideal para a polimerização do estireno, considerando o BPO como agente iniciador. Por diferença de massa, era quantificada a dissolução máxima em cada temperatura investigada. A solução foi colocada em um reator encamisado (1L FGG, São Paulo, Brasil), e agitada (modelo RW 20, IKA, Alemanha) a 200 rpm. A temperatura foi controlada por um banho termocriostático (MQBMP-0, São Paulo, Brasil).

3.4.3 Cinética de polimerização

Esta análise teve como finalidade identificar o perfil cinético da reação de polimerização do estireno em suspensão. O iniciador utilizado foi o peróxido de benzoíla (BPO), devido ao seu tempo de meia vida e faixa de temperatura. Na Tabela 3.6 são listados outros iniciadores que podem ser utilizados conforme a necessidade de propriedades específicas no produto final. Foi utilizado o método gravimétrico com o intuito de acompanhar a evolução da conversão de monômero no decorrer da polimerização. O procedimento consiste na retirada de amostras de poliestireno/monômero durante o processo de polimerização em suspensão diretamente do reator. A massa de cada amostra foi medida em um recipiente, previamente pesado. Adicionou-se 5 mL de tolueno contendo 0,05 gramas do inibidor p-benzoquinona, o que garante a interrupção da reação. Para realizar a evaporação do solvente e monômero residual, as amostras foram colocadas em uma estufa de convecção forçada com temperatura de 110°C até apresentarem massa constante. Por fim, os recipientes foram novamente pesados, numa balança analítica ATY-224 (Shimadzu, Japão), e por diferença de massa foi possível determinar a conversão, conforme apresentado na Equação 3.1.

$$\text{Convers\~{a}o} = \frac{m_{\text{poliestireno}}}{m_{\text{poliestireno}} + m_{\text{estireno}}} \quad \text{Equa\~{c}\~{a}o 3.1}$$

Tabela 3.6 - Tempos de meia vida para iniciadores, de acordo com a temperatura.

Iniciador	Tempo de meia-vida (h)					
	50 (°C)	70 (°C)	85 (°C)	100 (°C)	130 (°C)	175 (°C)
Peróxido de Acetila	158	8,1	1,1	-	-	-
Isobutilonitrila	74	4,8	-	0,12	-	-
Peróxido de Benzoíla	-	7,3	1,4	0,33	-	-
Paracetato de Terc-butila	-	-	88	13	0,3	-
Peróxido de Terc-butila	-	-	-	218	6,4	-
Hidroperóxido de Terc-butila	-	-	-	338	-	4,81

Fonte: adaptado de Odian (2004).

3.4.4 Distribuição granulométrica

Peneiras com aberturas de malha de 3100, 1400, 1180, 710, 425 e 212 μm foram utilizadas para determinar o tamanho de partícula. O material seco foi separado em um agitador mecânico com peneiras, modelo T (ProduTest, São Paulo, Brasil) e a massa foi aferida em uma balança analítica, modelo ATY-224 (Shimadzu, Japão). A partir das frações que compõe a amostra, foi calculada a média linear dos diâmetros (d_{10}), média superficial dos diâmetros ou diâmetro médio de Sauter (d_{32}), média volumétrica dos diâmetros (d_{43}) e índice de dispersão (σ) (COULSON et al., 1999; SCHLISCHTING, 2003):

$$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varphi_i}{D_i^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varphi_i}{D_i^3}} \quad \text{Equa\~{c}\~{a}o 3.2}$$

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta\varphi_i}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varphi_i}{D_i}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varphi_i}{D_i}} \quad \text{Equa\~{c}\~{a}o 3.3}$$

$$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^n \overline{D_i \Delta \varphi_i}}{\sum_{i=1}^n \Delta \varphi_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \overline{D_i \Delta \varphi_i}}{1} \quad \text{Equação 3.4}$$

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n \left[(\overline{D_i} - d_{32})^2 \Delta \varphi_i \right]}}{d_{32}} \quad \text{Equação 3.5}$$

em que $\Delta \varphi_i$ é a fração mássica da amostra retida pela peneira i , e $\overline{D_i}$ é a média dos diâmetros entre a peneira de retidos e a superior da série.

3.4.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no equipamento da marca *Shimadzu*, modelo *IR Prestige 21*, localizado na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras foram analisadas na forma de filme, com refletância total atenuada (ATR), em modo de absorção na faixa do espectro entre 4000 e 600 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras.

3.4.6 Análise termogravimétrica

As análises térmicas foram realizadas no equipamento da marca NETZSCH, modelo STA 449 F3 Jupiter[®], localizado no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras de polímeros foram colocadas em cadinho de alumina a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ que variou de 25 a 700 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera inerte de gás nitrogênio com vazão volumétrica de 20 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

3.4.7 Cromatografia líquida de permeação em gel

O M_w e PI foram calculados pela técnica de cromatografia líquida com permeação em gel (GPC, do inglês *gel permeation chromatography*) em um cromatógrafo de alta performance (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatograph*) modelo LC (LC 20-A, Shimadzu,

Japão) equipado com três colunas *Shim Pack GPC 800 Series* (GPC 801, GPC 804 e GPC 807). A fase móvel foi o tetrahidrofurano (THF, Merck, Alemanha) com uma taxa de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. O polímero foi dissolvido em THF na concentração de $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ e filtrado ($0,45 \text{ } \mu\text{m}$) antes da análise. O equipamento foi calibrado com os padrões de PS e as massas moleculares que são reportados aos PS equivalentes fornecidos pela Merck, da Alemanha. O M_w e PI foram determinados de acordo com o padrão ASTM D5296.

3.4.8 Análise dinâmico-mecânica

Os ensaios relativos às propriedades dinâmico-mecânicas foram realizados no equipamento da marca *NETZSCH*, modelo *DMA 242-E Artemis*, localizado no Laboratório Propriedades Mecânicas do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. Para esses ensaios, as amostras foram submetidas à moldagem em uma Termo Prensa Hidráulica a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ no formato do corpo de prova, com dimensões de $36 \times 12 \times 3 \text{ mm}$. Os ensaios de DMA foram conduzidos no modo multifrequência-deformação a uma frequência de 1 Hz , com taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ no intervalo de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ até $130 \text{ }^\circ\text{C}$. A garra utilizada nos ensaios foi a de flexão em dois pontos (do inglês, *single cantilever*).

3.4.9 Testes de resistência à tração e alongação na ruptura

Primeiramente, os filmes foram moldados em Termo Prensa Hidráulica por 4 minutos, a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ e 10 MPa . Os filmes foram então cortados em tiras de 25 mm (comprimento) \times 6 mm (largura) \times $0,6 \text{ mm}$ (espessura) (Tipo IV de ASTM D638) para testes de resistência à tração (RT) e alongação na ruptura (ER) (ASTM, 2014). A RT (MPa) e ER (%) dos filmes de HIPS foram determinados usando um texturômetro (TA.HD Plus, Stable Micro Systems, Reino Unido) de acordo com o método padrão ASTM D638. Nesses testes, os filmes foram montados entre as garras da máquina com uma folga inicial de 65 mm e uma carga de célula de 50 kg . A amostra foi puxada axialmente até a quebra com uma velocidade de 10 mm min^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. A RT (MPa) foi calculado dividindo a carga máxima pela área da seção transversal da amostra, e a ER (E,%) foi calculada pela seguinte equação:

$$E(\%) = 100 \frac{(L_{\max} - L_0)}{L_0} \quad \text{Equação 3.6}$$

Em que L_{\max} é a elongação máxima atingida da ruptura e L_0 é o comprimento inicial.

3.4.10 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens microscópicas e caracterização elementar das amostras foram obtidas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (TM3030, Hitachi, Reino Unido) equipado com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As amostras foram recobertas com ouro utilizando o aparelho Sputter Coater (modelo SCD 005, BAL-TEC, Listenstaine).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

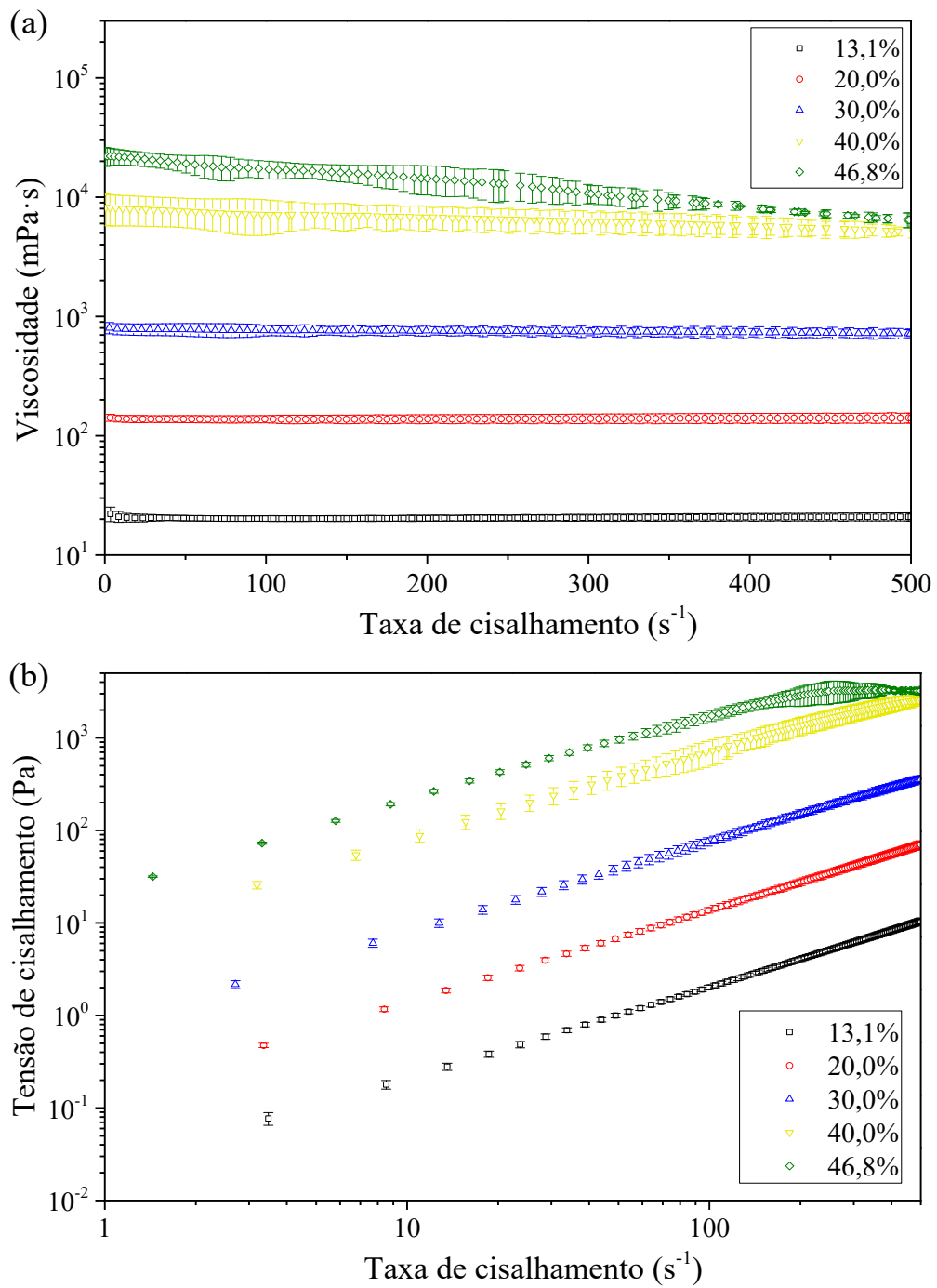
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais referentes a dissolução do polímero em solvente seguido pela polimerização. Os materiais reciclados são apresentados e caracterizados em relação às propriedades térmica, química, viscoelástica, bem como morfológica. Por fim, realiza-se uma breve avaliação da técnica de reciclagem abordada neste trabalho.

4.1 EFEITOS REOLÓGICOS DEVIDO AO INCREMENTO DE EPS NA SOLUÇÃO

A concentração de resíduo que é dissolvido em estireno exerce grande influência sobre a viscosidade, isto é, a resistência ao escoamento. As diferenças são pronunciadas para altas viscosidades devido ao incremento de cadeias poliméricas. Como exemplo, na concentração de 46,8 % de EPS na solução de estireno a uma temperatura de 20°C, conforme mostrado na Figura 4.1, que apresenta comportamento similar a fluidos não newtonianos pseudoplásticos. Nessa concentração e taxa de cisalhamento, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (COSTANZO et al., 2016). Isso representa que as cadeias começam a se alinhar na direção da aplicação da tensão de cisalhamento e a viscosidade aparente depende da distribuição de massa molecular, mais especificamente da quantidade de cadeias de polímero presentes na solução (WINGSTRAND et al., 2015). O grau de emaranhamento varia de esparsa a densa em soluções poliméricas, dependendo do tamanho médio da cadeia polimérica, rigidez e concentração (LARSON; DESAI, 2015).

Na Tabela 4.1 estão listados os parâmetros e coeficientes de correlação dos modelos reológicos para cada solução. Além da região newtoniana, a viscosidade da solução diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (ver curva de 46,8% de EPS na solução, Figura 4.1), e isso ilustra que as soluções de poliestireno dissolvido em estireno (mais 46,8% de EPS adicionado) possuem comportamento pseudoplástico para a temperatura de 20°C (LARSON; DESAI, 2015). Esse comportamento pode ser considerado uma importante propriedade não newtoniana na polimerização da solução de estireno/PS, pois permitirá uma melhor quebra das partículas em altas taxas de cisalhamento, ou seja, promove a estabilidade da reação de polimerização, mas precisa de agitação elevada (MUMBACH; BOLZAN; MACHADO, 2020).

Figura 4.1 - Comportamento da (a) viscosidade e (b) tensão de cisalhamento de amostras compostas por poliestireno e estireno (13,1%, 20%, 30%, 40% e 46,8% de EPS em massa) como função da taxa de cisalhamento.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Tabela 4.1 - Avaliação do ajuste* de modelos lineares e não lineares aos dados experimentais do ensaio de reometria para amostras compostas de poliestireno e estireno.

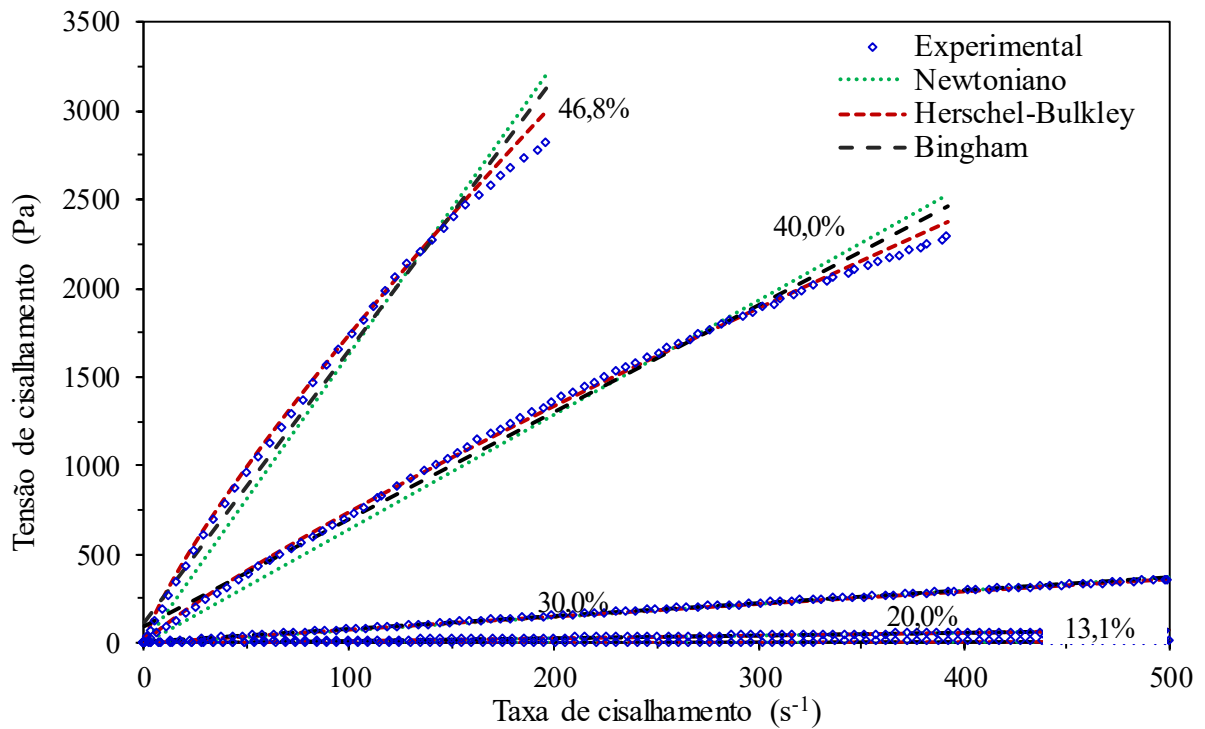
Modelo	Amostra	13,1%	20,0%	30,0%	40,0%	46,8%	
Tixotropia	Pa·s ⁻¹	-8,3·10 ¹	-4,6·10 ²	-1,7·10 ³	-4,2·10 ⁴	-3,2·10 ⁵	
Newtoniano	μ_f (Pa·s)	0,0207	0,1398	0,7356	6,4421	16,357	
$\tau = \mu \dot{\gamma}$	R^2	0,9997	0,9998	0,9989	0,9889	0,9866	
Bingham	τ_0 (Pa)	0	0	4,8469	93,567	116,31	
$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}$	μ_f (Pa·s)	0,0207	0,1398	0,7206	6,0356	15,359	
	R^2	0,9997	0,9998	0,9994	0,9941	0,9930	
Herschel-Bulkley	τ_0 (Pa)	0,0465	0,2152	0	0	0	
	k (Pa·s)	0,0167	0,1193	1,0245	14,660	41,696	
	$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$	n	1,0356	1,0261	0,9436	0,8517	0,8098
		R^2	0,9999	0,9999	0,9998	0,9988	0,9978

* modelos ajustados com pacote computacional presente no OriginPro 2016®.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

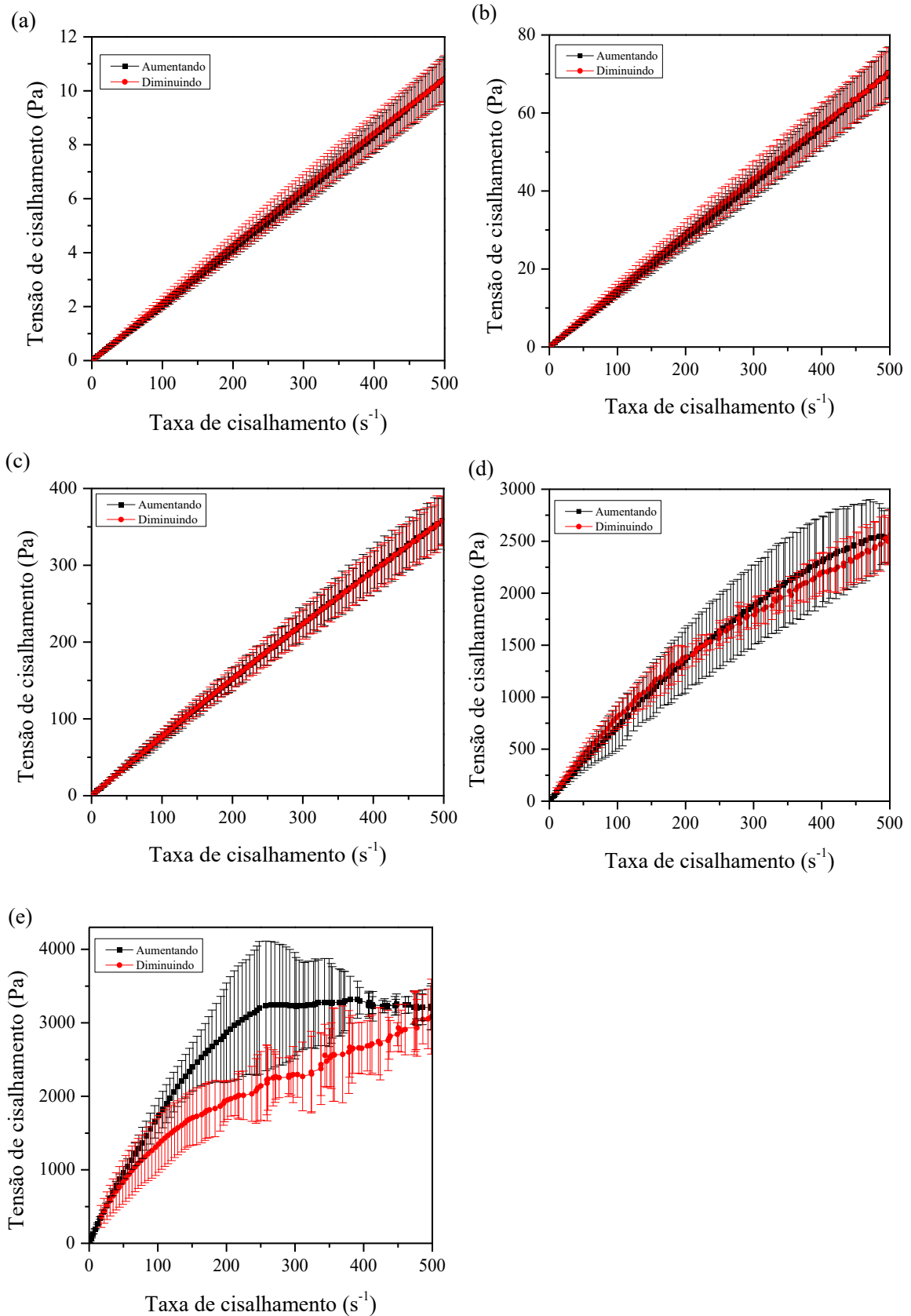
Os resultados de tixotropia foram calculados como a diferença entre a área baixo das curvas: aumento da taxa de cisalhamento e diminuição da taxa de cisalhamento. Na Figura 4.2 são expostas as curvas experimentais na região newtoniana e as curvas de ajuste para os modelos newtoniano, Bingham e Herschel-Bulkley.

Figura 4.2 - Ajuste dos modelos reológicos aos dados experimentais obtidos em reômetro de torque para as soluções compostas por estireno e resíduo de EPS.



A mudança da viscosidade causada pelo incremento de resíduo de EPS na solução de estireno promove uma transição de comportamento, perdendo propriedades de um fluido newtoniano e adquirindo as de um fluido não newtoniano, mais especificamente de um pseudoplástico (estireno com mais de 46,8% de polímero na solução), conforme pode ser observado na Figura 4.3.

Figura 4.3 - Comportamento reológico durante o aumento e diminuição da taxa cisalhante para as soluções de estireno com concentrações mássicas de EPS de (a) 13,1%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40% e (e) 46,8%.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

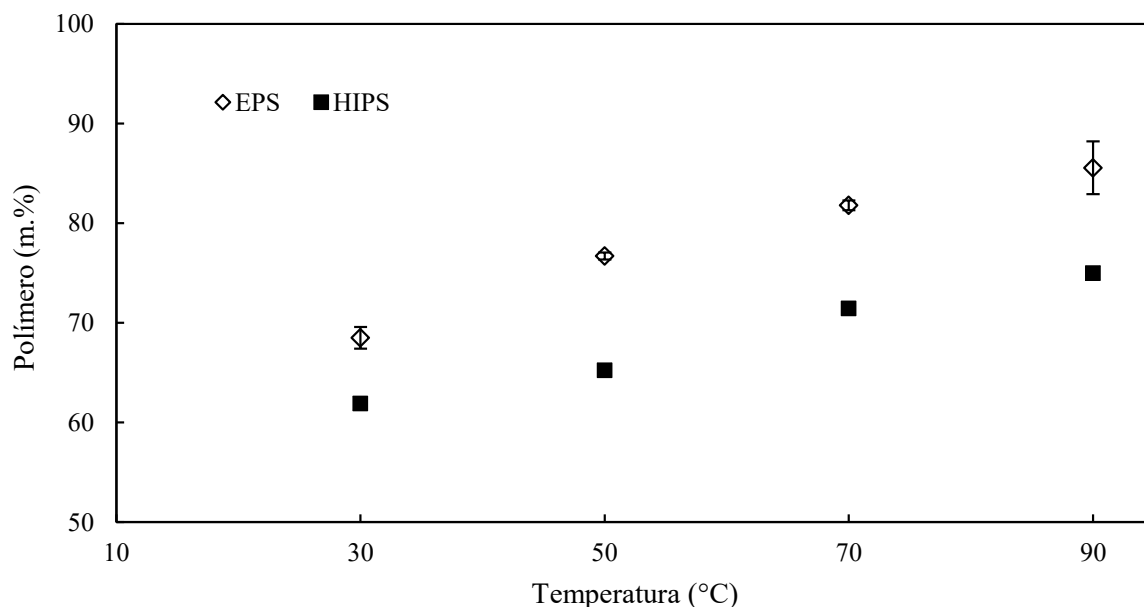
4.2 PERFIL DE DISSOLUÇÃO

Diversos efeitos influenciam na taxa de dissolução de um polímero em um determinado solvente, como o número RED (HANSEN, 2007) que é 0,69 para poliestireno e estireno, e depende do tamanho da molécula do solvente, polidispersidade, tamanho das moléculas do polímero e agitação (MILLER-CHOU; KOENIG, 2003; MUMBACH et al., 2019a). Além desses, na Figura 4.4, é avaliado a relação entre a temperatura e a máxima dissolução de polímero no solvente, que considera os resíduos de EPS e HIPS. O resíduo pós-consumo do EPS tem um grave problema logístico, que é causado por sua baixa densidade específica, em que pouca quantidade em massa pode ser transportada. Esse fato aumenta o custo da reciclagem desse resíduo. Os dados presentes na Figura 4.4 têm aplicação direta na indústria de reciclagem, considerando o aumento da massa de resíduos que poderia ser transportada de forma mais eficiente. O principal desafio observado no setor de reciclagem de poliestirenos é a dificuldade de operar o processo com viabilidade técnica e econômica. Desta forma, é necessário reduzir custos sem desvalorizar a qualidade do material reciclado.

A máxima dissolução a 30 °C para os resíduos de HIPS e EPS, respectivamente, são 61,9% e 68,5% em massa, e para a temperatura de 90 °C chega em 75,0% e 85,6% em massa. Para o resíduo de EPS (20 kg m^{-3}) o aumento da massa específica é de 3325% para 30 °C, e 4180% para a temperatura de 90 °C.

Os valores obtidos para dissolução de resíduos de HIPS são inferiores aos de EPS. Sugere-se que essa diferença possa estar relacionada com a fase elastomérica presente no HIPS. Outra possível causa são as cargas minerais, usadas para processamento dos utensílios. Este último não pode ser dissolvido, o que atrapalha na dissolução da fase polimérica.

Figura 4.4 - Comportamento da dissolução de resíduo (EPS e HIPS) em estireno como função da variação de temperatura, aplicada a uma taxa de $40\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$.

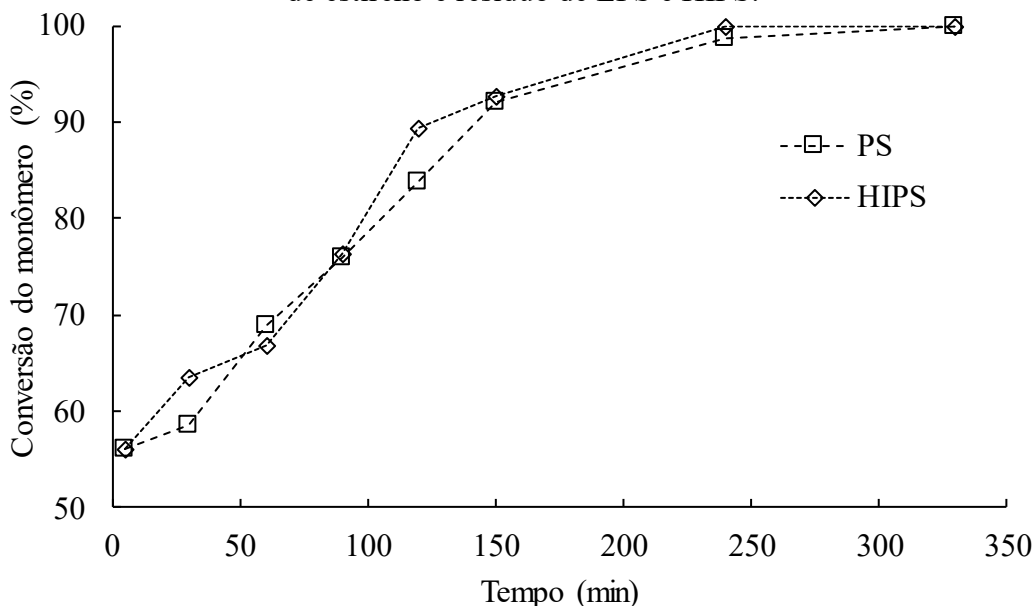


Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

4.3 CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DO PS E HIPS EM SUSPENSÃO

Foram realizados ensaios de polimerização de uma solução que contém monômero e 50% em massa de resíduo (EPS ou HIPS) no início da reação, com o intuito de verificar a conversão do monômero em função do tempo, exposta na Figura 4.5. O método para determinação da conversão do monômero foi o gravimétrico. Conforme resultados de Oliveira (2006), mostrados na Figura 2.20, percebe-se que o tempo para a conversão do monômero pouco depende da quantidade de XPS (até 10%) no início da reação, ou seja, a cinética do estireno é pouco afetada pela adição do polímero. As conversões maiores em menor tempo são observadas, pois se inicia a reação com quantidades das cadeias poliméricas já formadas. Além disso, foi constatado que a presença de PB interfere pouco na cinética de polimerização do estireno, como já observado por Melo et al. (2014). A completa polimerização do monômero é observada em 350 minutos de tempo de reação.

Figura 4.5 - Perfil de polimerização^a em suspensão de uma solução composta por monômero de estireno e resíduo de EPS e HIPS.



^a Holdup 50%; proporção Estireno:Resíduo de 1:1; 0,45% de BPO (proporcional ao estireno) e; $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de PVP.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO PS OBTIDO PELA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

4.4.1 Tamanho de partícula de PS obtida pela polimerização em suspensão

Todo o estireno usado na dissolução do resíduo de EPS foi utilizado na reação de polimerização para obtenção das pérolas de PS, que são expostas na Figura 4.6. A distribuição do tamanho de partículas de PS obtidos pela polimerização em suspensão dos experimentos listados no planejamento fracionado são apresentadas na Figura 4.7. A Tabela 4.2 apresenta os valores experimentais para as frações mássicas entre 425 e $1400 \mu\text{m}$ (Y_1), d_{10} (Y_2), d_{32} (Y_3) e d_{43} (Y_4).

Na Figura 4.8 (b) é exposto a relação entre o holdup com a quantidade de resíduo de EPS e monômero presente na solução no início da reação de polimerização. A viscosidade da solução no início da reação de polimerização foi elevada pela adição de EPS, o que resultou em partículas com tamanho maior devido à redução das taxas iniciais de quebra das gotas dispersas (MACHADO et al., 2005; MELO et al., 2014). Quando a fração da fase dispersa foi elevada, houve o aumento das taxas de coalescência das gotas o que resultou num material reciclado com o tamanho das partículas maiores.

Figura 4.6 - Poliestireno reciclado a partir da polimerização em suspensão de uma solução de estireno contendo 40% de resíduo de EPS.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Conforme observado nas Figura 4.8 (a) e Figura 4.8 (c), é possível supor que existe uma dependência quadrática entre os valores ótimos de tamanho de partícula, em que é necessário elevar a agitação no primeiro caso e a concentração de PVP no segundo caso, para compensar o aumento da viscosidade causada pela quantidade de EPS presente no início da reação. Conforme pode ser observado na Figura 4.8 (a), para uma dada fração de EPS, maior a viscosidade inicial e, portanto, o aumento da taxa de agitação aumenta as taxas de quebra reduzindo o tamanho médio das partículas. Como a faixa de tamanhos desejada está entre 400 e 1400, existe um valor ótimo de agitação. Para baixas taxas de agitação, o tamanho médio das partículas está acima do faixa desejada. Para altas taxas de agitação, o tamanho médio das partículas está abaixo da faixa desejada. Como observado na Figura 4.8 (c), o aumento da concentração de surfactante, por sua vez, aumenta a estabilidade do meio, ou seja, reduz as taxas de coalescência, deslocando a distribuição de tamanhos para valores cada vez menores.

A dependência quadrática observada na Figura 4.8 (d) e (e) pode ser assumida para obter valores elevados de tamanho de partícula apropriado para expansão. A agitação é reduzida para compensar o aumento do holdup que aumenta a taxa de coalescência no primeiro caso, e PVP no segundo caso, que forneceu mais estabilidade para as partículas de PS.

Na Figura 4.8 (f) é exposta a relação entre holdup e concentração de PVP sobre o tamanho de partícula de PS. Pode-se observar que altos valores de holdup exigiram a adição de maiores quantidades de agente estabilizador para promover a estabilidade da suspensão, já que devido a maior quantidade de partículas existe uma área específica maior a ser recoberta por PVP.

Tabela 4.2 - Delineamento fracionado para composto central e os resultados experimentais, preditos e resíduo para as variáveis respostas.

Amostra	Variáveis independentes				Respostas: $m_{425-1400 \mu m}$				Respostas: d_{32}				Respostas: d_{43}			
	X_1	X_2	X_3	X_4	Exp.	Predito	Resíduo	Exp.	Predito	Resíduo	Exp.	Predito	Resíduo	Exp.	Predito	Resíduo
1	40	1100	50	2,8	0,44	0,47	-6,82	1015,2	950,65	6,37	1479,97	1524,61	-3,02	1731,00	1749,44	-1,07
2	40	1100	30	2,8	0,89	0,8	10,11	226,02	258,04	-14,17	806,15	1001,88	-24,28	987,49	1234,97	-25,06
3	40	600	50	4,4	0,29	0,32	-10,34	164,67	100,03	39,25	1180,33	1224,96	-3,78	1783,08	1801,52	-1,03
4	20	1100	30	4,4	0,1	0,01	90,00	122,25	154,27	-26,19	207,47	403,20	-94,34	283,00	530,47	-87,45
5	40	600	30	4,4	0,08	-0,01	112,50	206,14	238,16	-15,53	1677,66	1873,39	-11,67	2118,11	2365,58	-11,68
6	20	600	50	2,8	0,92	0,94	-2,17	339,75	275,12	19,02	779,49	824,13	-5,73	916,30	934,75	-2,01
7	20	1100	50	4,4	0,03	0,06	-100,00	149,57	84,93	43,21	259,37	304,01	-17,21	305,13	323,57	-6,04
8	20	600	30	2,8	0,89	0,8	10,11	266,91	298,93	-12,00	597,49	793,22	-32,76	705,60	953,07	-35,07
9	13,2	850	40	3,6	0,68	0,72	-5,88	219,23	242,29	-10,52	435,90	265,94	38,99	510,29	322,26	36,85
10	46,8	850	40	3,6	0,01	0,06	-500,00	654,85	677,91	-3,52	2417,76	2247,80	7,03	2405,60	2217,57	7,82
11	30	429,55	40	3,6	0,1	0,15	-50,00	201,61	224,67	-11,44	2001,98	1832,02	8,49	2604,99	2416,96	7,22
12	30	1270,5	40	3,6	0,61	0,66	-8,20	165,44	188,50	-13,94	391,23	221,27	43,44	510,80	322,77	36,81
13	30	850	23,2	3,6	0,52	0,71	-36,54	292,76	200,88	31,39	1142,70	793,06	30,60	1534,06	1073,67	30,01
14	30	850	56,8	3,6	0,88	0,78	11,36	256,84	394,84	-53,73	701,77	711,50	-1,39	873,80	958,13	-9,65
15	30	850	40	2,3	0,29	0,33	-13,79	201,71	224,77	-11,43	1415,97	1246,01	12,00	1857,33	1669,30	10,12
16	30	850	40	5	0,85	0,89	-4,71	170,31	193,37	-13,54	578,03	408,07	29,40	774,55	586,52	24,28
17	30	850	40	3,6	0,84	0,81	3,57	241,08	289,51	-20,09	604,50	898,20	-48,58	769,90	1097,46	-42,55
18	30	850	40	3,6	0,86	0,81	5,81	348,63	289,51	16,96	866,79	898,20	-3,62	1056,47	1097,46	-3,88
19	30	850	40	3,6	0,85	0,81	4,71	332,85	289,51	13,02	825,05	898,20	-8,87	1025,44	1097,46	-7,02

$m_{425-1400 \mu m}$: $R^2 = 0,96$; $R^2_{ajustado} = 0,81$; $MS_{residual} = 0,023$

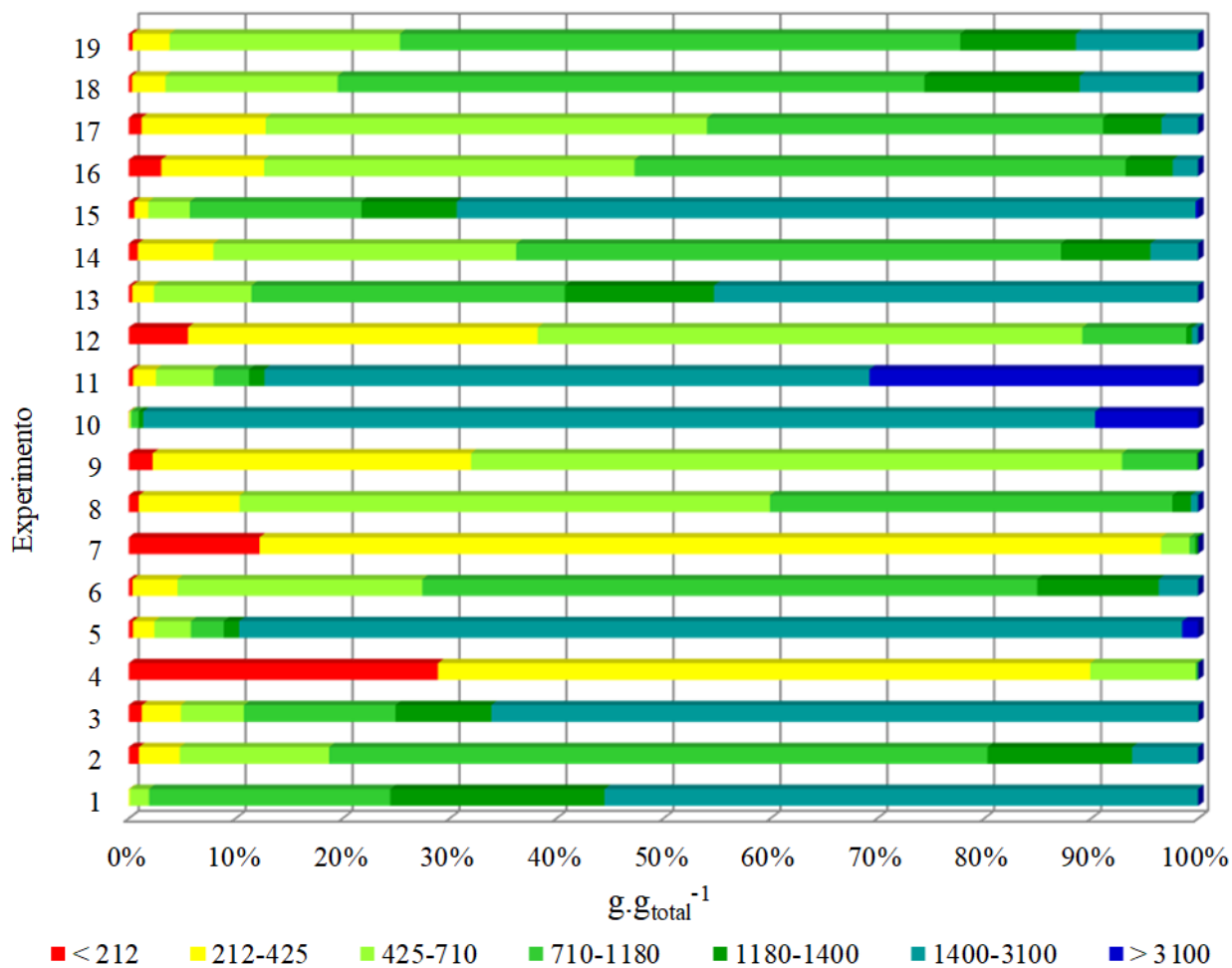
d_{10} : $R^2 = 0,93$; $R^2_{ajustado} = 0,67$; $MS_{residual} = 14802$

d_{32} : $R^2 = 0,92$; $R^2_{ajustado} = 0,62$; $MS_{residual} = 137366$

d_{43} : $R^2 = 0,91$; $R^2_{ajustado} = 0,60$; $MS_{residual} = 197923$

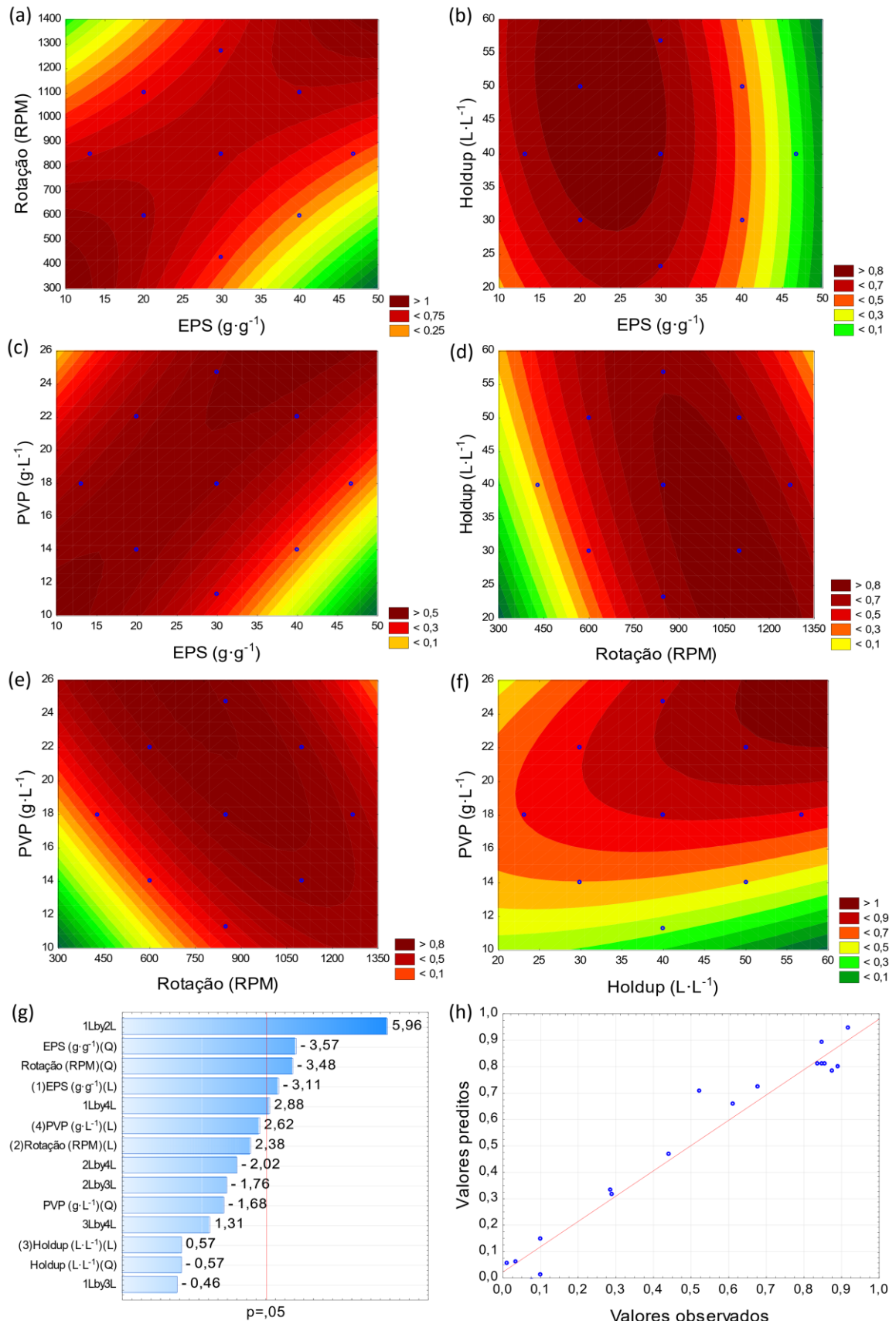
Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Figura 4.7 - Distribuição do tamanho de partículas (μm) de PS reciclado por meio da polimerização em suspensão.



De acordo com o diagrama de Pareto exposto na Figura 4.8 (g), pode se observar que o efeito combinado da quantidade de resíduo de EPS com a rotação geram efeitos que são mais significativos em relação aos demais efeitos presentes no sistema de polimerização em suspensão sobre o rendimento de partículas, Y_1 . Assim, essas duas variáveis requerem uma atenção especial no aumento de escala, uma vez que a elevação da quantidade de EPS dissolvido vai demandar um aumento da rotação para agitação da suspensão. São estatisticamente significativas, ao nível de confiança de 95%, as variáveis cujas barras ultrapassem a linha vermelha contínua.

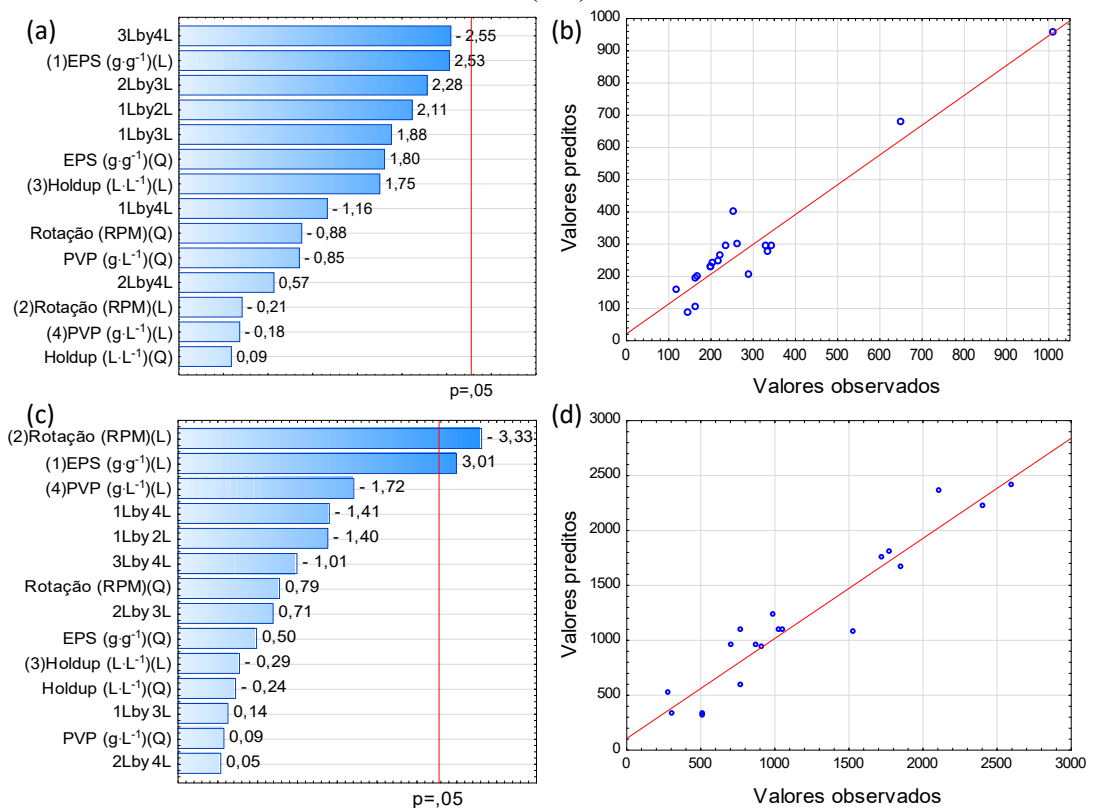
Figura 4.8 - Superfície resposta para a fração mássica das partículas recicladas a partir da polimerização em suspensão de PS com diâmetro entre 425 e 1400 μm .



Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

A Figura 4.9(a) e (c) expõe o diagrama de Pareto para as variáveis resposta Y_2 e Y_4 , que compreendem, respectivamente, a média linear dos diâmetros e a média volumétrica dos diâmetros. Para o d_{10} , a influência combinada entre holdup e agente estabilizante da suspensão foram as variáveis que estatisticamente mais afetaram a média linear dos diâmetros, entretanto nenhuma variável foi significativa para essa análise de acordo com o diagrama de Pareto. Mas para a média volumétrica dos diâmetros, assim como para Y_1 , a suspensão é afetada de forma mais significativa pela quantidade de resíduo de EPS dissolvido e pela agitação do sistema.

Figura 4.9 - Diagrama de Pareto e correlação entre valores observados e preditos para (a-b) d_{10} e (c-d) d_{43} .

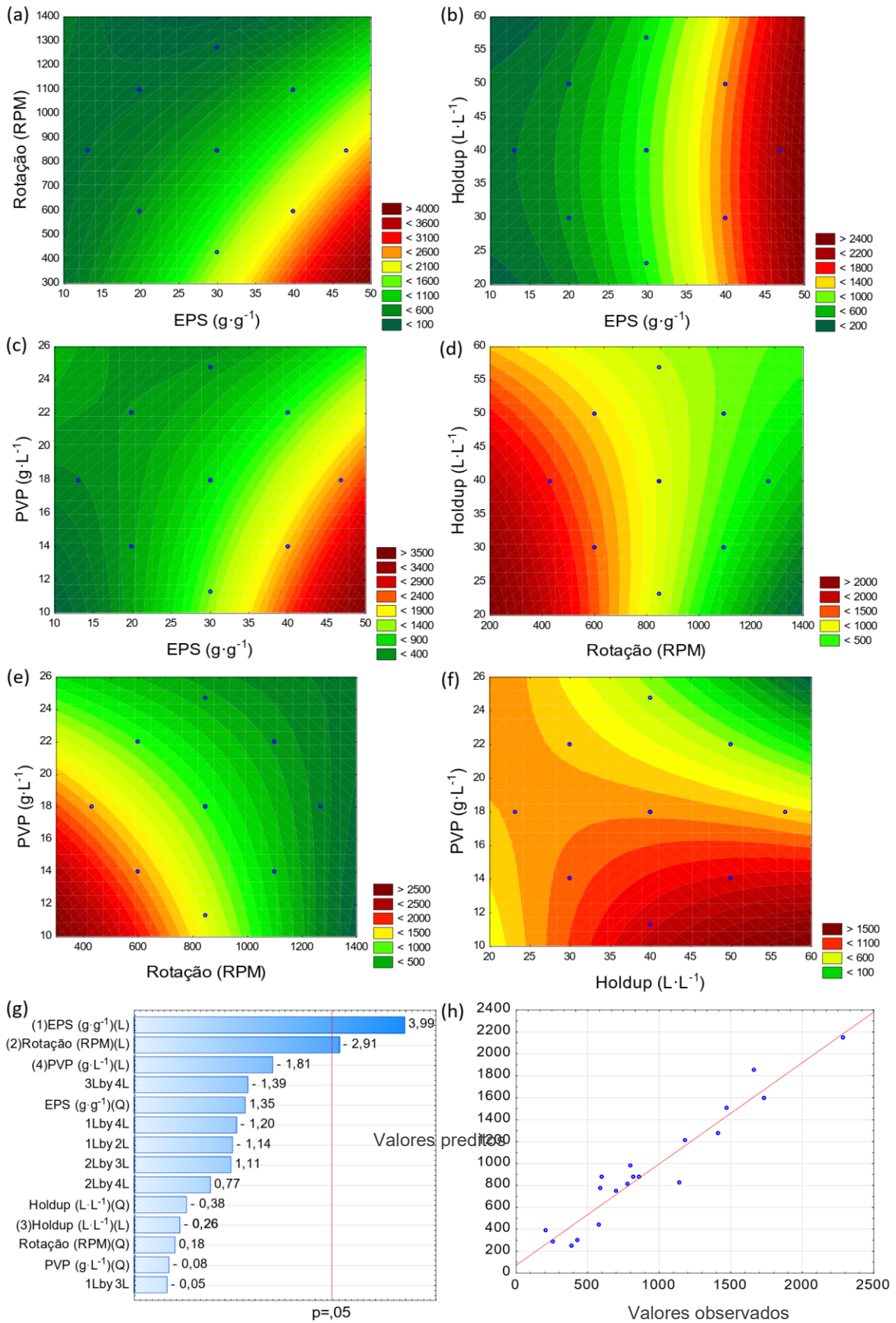


Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Na Figura 4.10 é exposta a superfície resposta para o diâmetro médio de Sauter (d_{32}). É possível identificar de forma mais clara algumas tendências identificadas na Figura 4.8, tais como o incremento de (i) EPS ou (ii) aumento de holdup que elevam o diâmetro das partículas, enquanto a (iii) rotação e o (iv) PVP atuam para diminuir o diâmetro.

Ao avaliar a Figura 4.10 (g), percebemos que para o diâmetro médio de Sauter, a ordem de influência das variáveis independentes sobre o sistema de polimerização em suspensão, em ordem do mais influente para o menos, temos a seguinte sequência EPS>Rotação>PVP>Holdup.

Figura 4.10 - Avaliação da superfície resposta para Y₃: diâmetro médio de Sauter (d₃₂).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Portanto, uma equação matemática polinomial de segunda ordem foi desenvolvida para cada resposta (Y_1 , Y_2 , Y_3 e Y_4) a partir dos dados observados, e assim representam a relação empírica entre os parâmetros independente (EPS, holdup, RPM e PVP) do processo e as respostas. As variáveis de processo codificadas são listadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Coeficientes de regressão para a fração mássica entre 425-1400 μm , d_{10} , d_{32} e d_{43} .

Parâmetro	Y_1 : $m_{425-1400 \mu\text{m}}$	Y_2 : d_{10}	Y_3 : d_{32}	Y_4 : d_{43}
Intersecção	0,653010	729,7322	-1726,61	-4496,49
X_1	-0,197527	-68,6997	151,75	282,26
X_1^2	-0,001488	0,6031	1,21	0,61
X_2	0,003132	-3,1925	-4,15	-3,02
X_2^2	-0,000002	-0,0005	0,00	0,00
X_3	0,029021	-4,9623	55,33	46,50
X_3^2	-0,000237	0,0295	-0,34	-0,29
X_4	0,091948	197,3360	160,63	302,42
X_4^2	-0,004374	-1,7774	-0,48	0,67
X_1X_2	0,000199	0,0565	-0,08	-0,14
X_1X_3	-0,000247	0,8095	-0,06	0,22
X_1X_4	0,006001	-1,9428	-5,41	-8,64
X_2X_3	-0,000038	0,0393	0,05	0,04
X_2X_4	-0,000168	0,0378	0,14	0,01
X_3X_4	0,001761	-2,7384	-4,03	-3,96

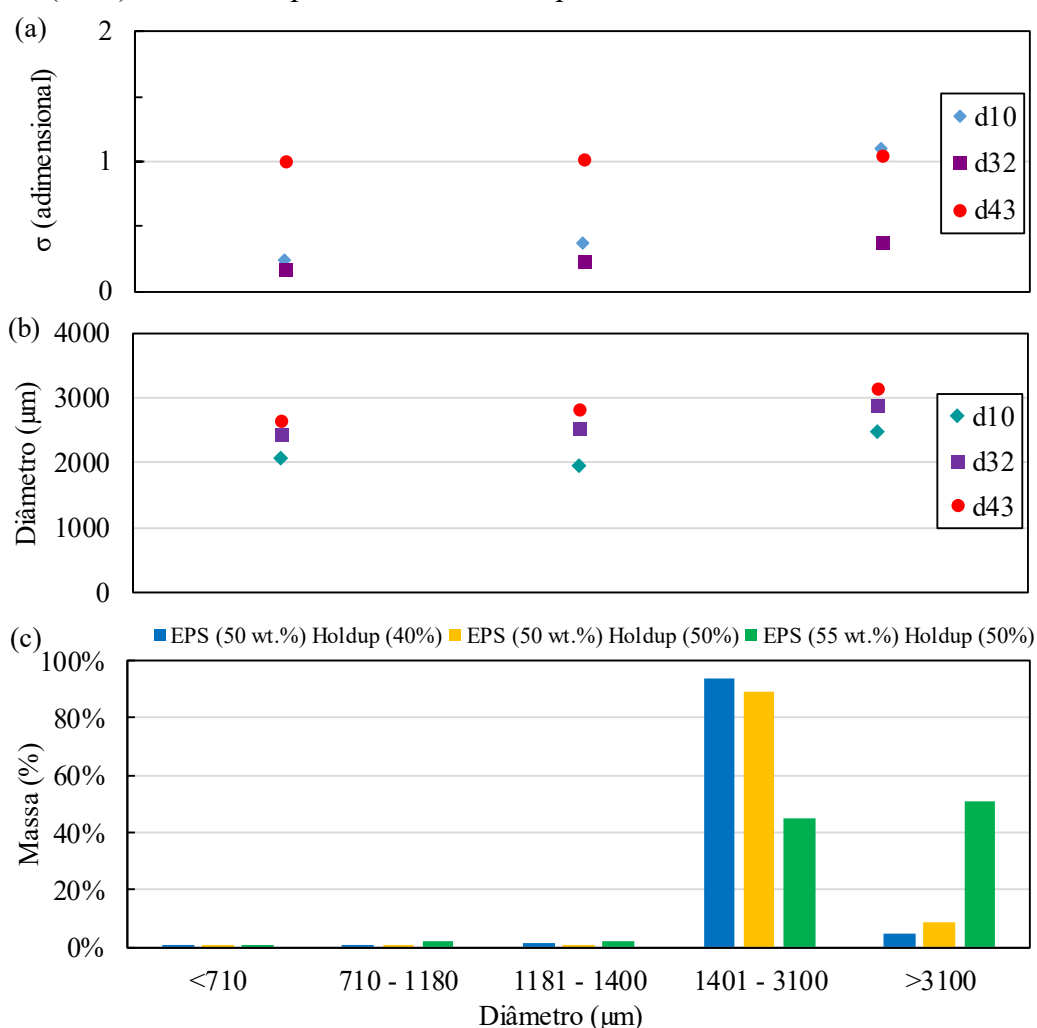
Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Os valores ótimos fornecidos pelas curva superfície resposta para uma alta produção de PS com tamanho de partícula entre 425 e 1400 μm são estimados por modelagem estatística (0,82 de ajuste de predição) em 24,57% de resíduo de EPS no início da reação de polimerização, agitação de 945 RPM, holdup de 24,11% e 3,00 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de PVP. Entretanto, para viabilizar o aumento de escala desse método é interessante uma quantidade maior de EPS dissolvido em estireno, do que o apontado pela modelagem estatística.

A condição limite de resíduo EPS na solução de estireno para a polimerização em suspensão foi testada para fins de obtenção da pérola de PS como produto, e é apresentada na Figura 4.11. Na Figura 4.11 (a) e (b) são apresentados, respectivamente, o Índice de polidispersão e os valores de d_{10} , d_{32} e d_{43} para condições de Holdup e adição de EPS de: 40vol.% e 50wt.%; 50vol.% e 50wt.%; 55wt.% e 50wt%. Observa-se que um maior percentual

de EPS dissolvido em estireno resulta no deslocamento granulométrico das partículas para tamanhos maiores, o que é notado também com o aumento do holdup (OLIVEIRA, 2006). Acima de 55% de EPS na solução para polimerização há um grande risco de gerar instabilidade da suspensão devido à alta viscosidade do meio reacional, o que dificulta a eficiência da quebra das partículas.

Figura 4.11 - (a) Índice de polidispersão, (b) d_{10} , d_{32} , d_{43} e (c) distribuição do tamanho de partículas (DTP) do material polimerizado em suspensão* com 50% e 55% de resíduo de EPS.



* Condições fixadas em: $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ PVP, 0,45%_{est.} de BPO, 700 RPM.

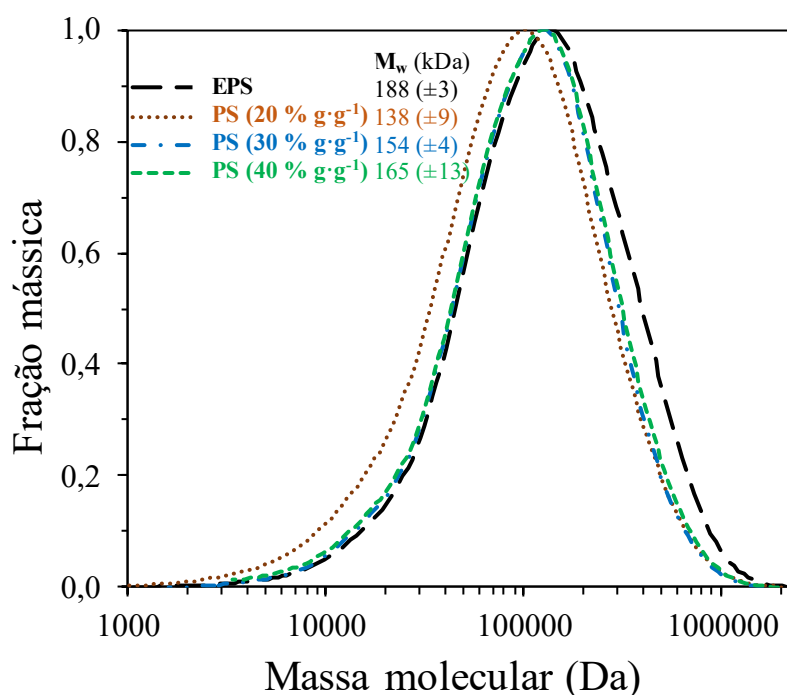
Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

4.4.2 Caracterização estrutural do PS reciclado por polimerização em suspensão

Para os materiais analisados que estão listados na Tabela 4.4, houve alterações no valor da massa molar média ponderada (M_w) das amostras produzidas por reação de polimerização da solução composta por estireno e resíduo de EPS. As alterações estão relacionadas à

quantidade de resíduo de EPS presente no início da reação. É possível supor que o aumento do M_w no material reciclado é relativo às concentrações de resíduo de EPS no início da reação de polimerização, como pode ser observado na Figura 4.12. O incremento de EPS dissolvido impactou no aumento do M_w do material reciclado, em que 20% de resíduo gerou um PS com 138 kDa, e 40% de resíduo resultou em um PS com 165 kDa.

Figura 4.12 - Distribuição da massa molecular para o EPS e materiais reciclados obtidos pela polimerização em suspensão.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Em relação às preocupações sobre padronização do material de PS reciclado, os resíduos de EPS podem ser coletados de diferentes fontes que possuem processos de manufatura distintos, e por consequência suas propriedades como M_w serão diferentes. Contudo, a dissolução de diferentes resíduos gera uma solução com propriedades homogêneas e também no material final (MUMBACH; BOLZAN; MACHADO, 2020).

Tabela 4.4 - Resultados da análise da massa molar média ponderal, Índice de Polidispersão e temperatura de transição vítrea do resíduo de EPS e de PS reciclado por polimerização em suspensão.

Amostra	Concentração mássica (%) de resíduo de EPS na solução	M_w ^{a,b} (kDa)	PI ^{b,c}	T_g ^d (°C)
Resíduo de EPS	controle	188 (±3)	2,5 (±0,1)	119,2
1 ^e	20	138 (±9)	2,8 (±0,6)	-
2 ^e	30	154 (±4)	2,3 (±0,2)	-
3 ^e	40	165 (±13)	2,5 (±0,1)	111,7

^a Massa molar média ponderal (M_w).

^b Erro calculado com 95% de nível de confiança.

^c Índice de Polidispersão (PI).

^d Temperatura de transição vítrea calculada pelo pico da curva da razão entre E'' por E' .

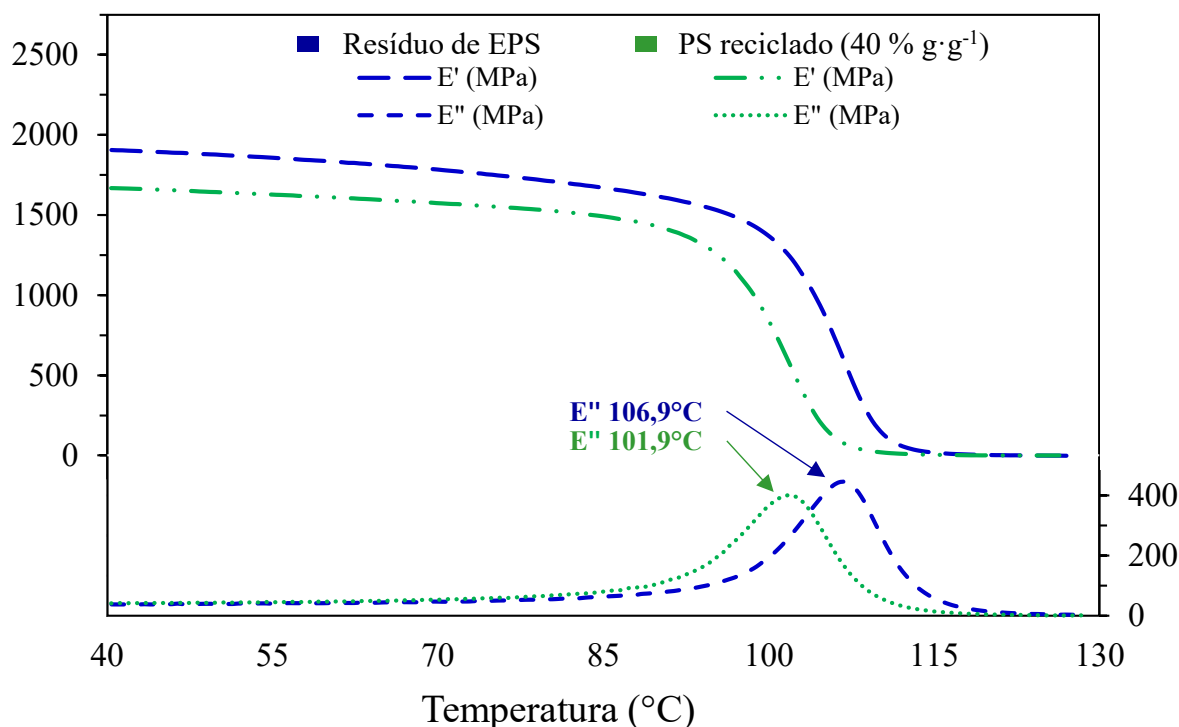
^e Holdup de 30%.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

4.4.3 Propriedades mecânicas do PS reciclado por polimerização em suspensão

Os resultados dinâmico-mecânicos, como módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e fator de perda ($\tan(\delta)$) para PS reciclado e resíduo de EPS, são apresentados na Figura 4.13. Os valores obtidos para E' indicam uma redução do módulo de armazenamento do material reciclado em relação ao resíduo de EPS, o que pode ser explicado pelo menor M_w , o que possivelmente causou redução das ligações secundárias e, por consequência, o armazenamento elástico foi menor (MUMBACH et al., 2019a). Também devido ao M_w menor, a temperatura (T_g) calculada para $\tan(\delta)$ foi 6% menor para o PS reciclado do que o valor calculado para o resíduo de EPS, resultados semelhantes podem ser encontrados em outros estudos sobre PS (WORZAKOWSKA, 2015) e reciclagem de XPS (CELLA et al., 2018).

Figura 4.13 - Resultados DMA para o resíduo de EPS e PS reciclado por polimerização em suspensão.

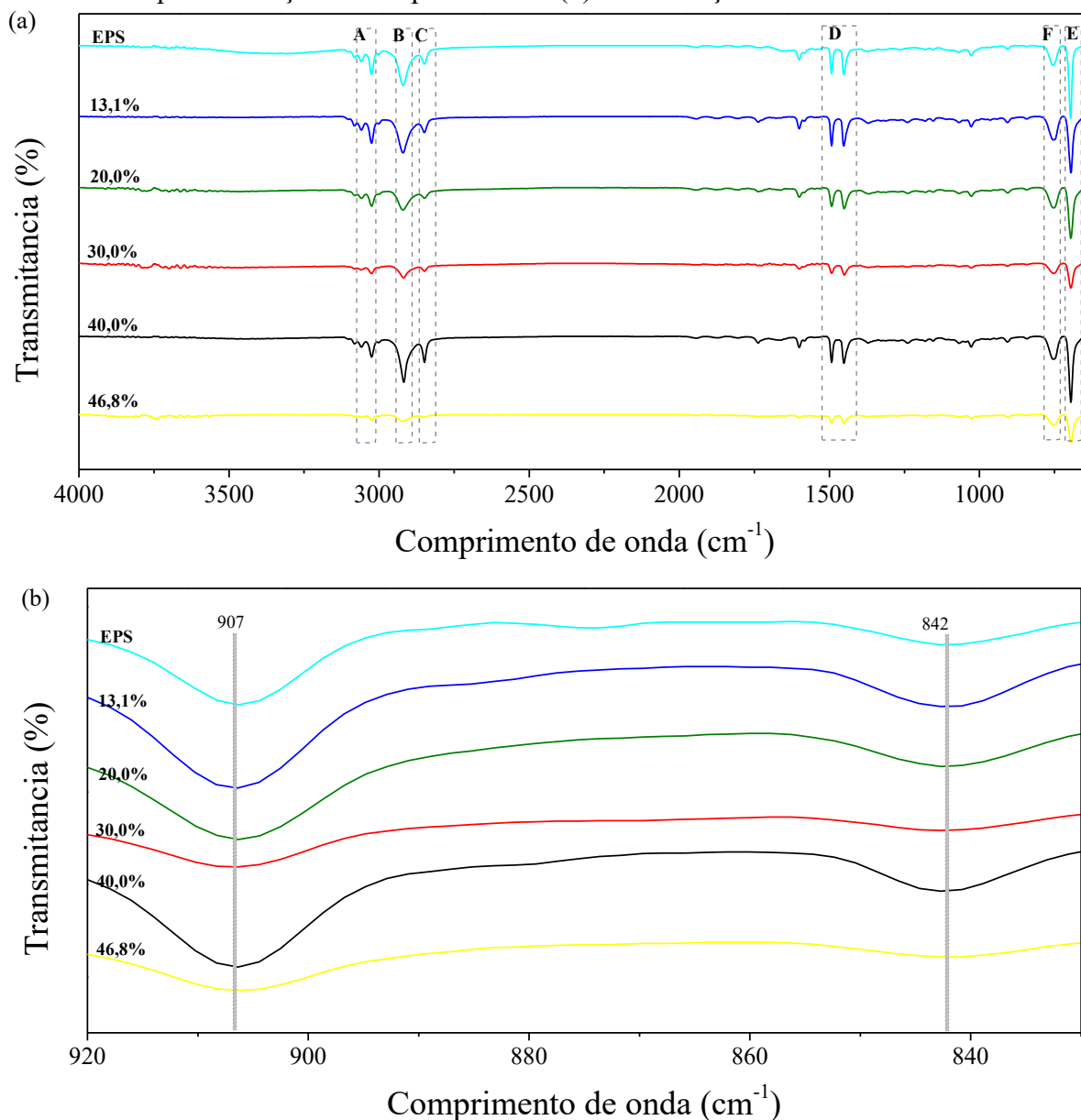


Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

4.4.4 Caracterização químicas do PS reciclado por polimerização em suspensão

As propriedades químicas foram avaliadas por meio dos espectros de FTIR, que são mostrados na Figura 4.14.(a). Os grupos característicos de PS são os que correspondem à vibração de alongamento aromático C-H em (A) 3060 e 3025 cm⁻¹, vibração de alongamento assimétrico C-H em (B) 2920 cm⁻¹ (BETANCOURT-GALINDO et al., 2012), vibração de alongamento simétrico C-H em (C) 2848 cm⁻¹ (ALGHUNAIMI et al., 2019; SALEH, 2011), vibração do estiramento do anel fenil em (D) 1600, 1492, 1452 cm⁻¹, modos de anel de benzeno mono-substituído em 1027, 1004, 760 cm⁻¹ (fraco) e (E) 697 cm⁻¹ (muito forte) (KONDYURIN et al., 2008), modos de anel de benzeno orto-dissubstituído em 1047 cm⁻¹ (fraco) e modos de anel de benzeno meta-dissubstituído em (F) 752 cm⁻¹ (forte) (ALBUNIA; MUSTO; GUERRA, 2006; KUPTSOV; ZHIZHIN, 1998). A fase amorfa é detectada na Figura 4.14.(b) nos comprimentos de onda de 907 e 842 cm⁻¹, característica do PS atático (NYQUIST et al., 1992; WU et al., 2001). É possível identificar uma grande semelhança entre os resíduos de EPS e o PS reciclado, o que também é observado em outros estudos sobre a reciclagem do PS pela técnica de dissolução (CELLA et al., 2018; GIL-JASSO et al., 2019).

Figura 4.14 - Espectros de FTIR das (a) amostras de resíduo de EPS e PS reciclado por polimerização em suspensão com (b) identificação da fase amorfa.



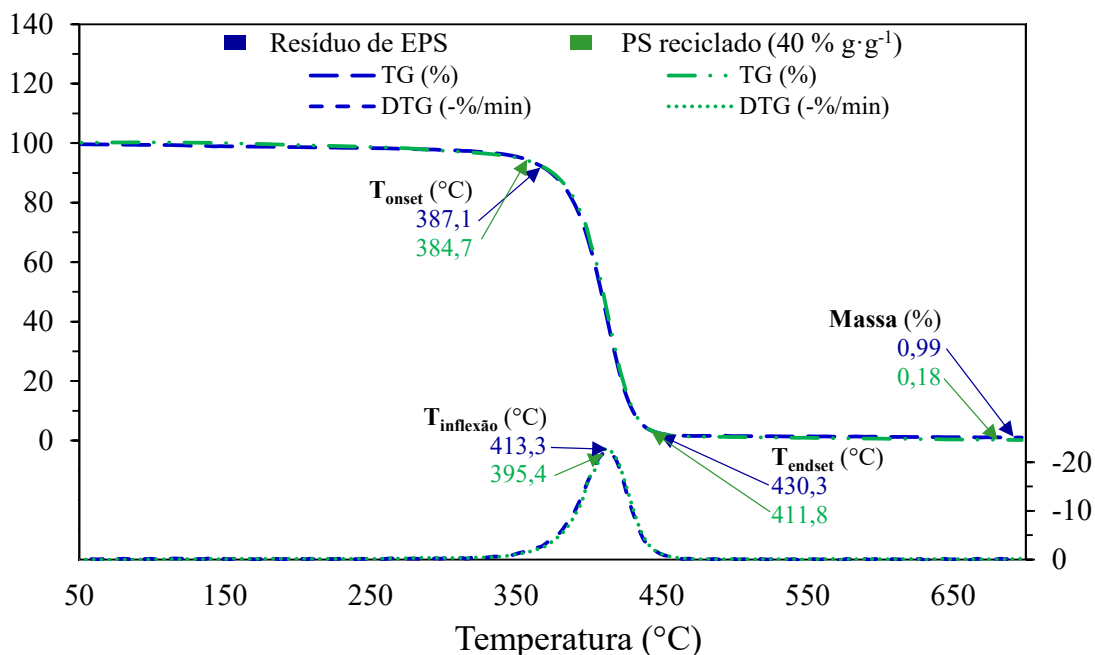
Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

4.4.5 Análise termogravimétrica do PS reciclado por polimerização em suspensão

A estabilidade térmica do material reciclado a partir do resíduo de EPS foi avaliada por meio das curvas termogravimétricas que estão expostas na Figura 4.15. Identificou-se que ambas possuem apenas um estágio de degradação térmica com pequenas diferenças nas curvas entre o resíduo de EPS e o PS reciclado com 40% de resíduo, tais como temperatura inicial, temperatura de inflexão e temperatura final de degradação térmica, que foi menor para o material reciclado do que o resíduo em 0,6%, 4,3% e 4,3%, respectivamente. Essas

características também foram observadas em outros estudos sobre reciclagem de materiais poliestirênicos (LÓPEZ et al., 2011; SCHMIDT et al., 2011). A massa residual foi de 0,99% e 0,18%, respectivamente, para o resíduo de EPS e o PS reciclado, o que sugere a existência de impurezas no resíduo de EPS.

Figura 4.15 - Curva termogravimétrica e derivada termogravimétrica para o resíduo de EPS e PS reciclado por polimerização em suspensão.



* Dados calculados a partir das curvas termogravimétricas com auxílio do software do equipamento, NETSZCH-Proteus 6.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO PS OBTIDO PELA POLIMERIZAÇÃO EM MASSA

A polimerização de estireno é uma técnica conhecida e utilizada para obter PS (MUMBACH; BOLZAN; MACHADO, 2020). Para atingir uma proporção entre resíduo e solvente que agregue baixo custo ao processo é preciso lidar com solução de viscosidade alta, visto no item anterior, que é limitada na polimerização em suspensão. Desta forma, a polimerização em massa pode ser usada como alternativa para converter o monômero em polímero. A polimerização em massa de uma solução composta de polímero e monômero é pouco abordada, em especial na reciclagem de plásticos. Assim, nesta etapa do trabalho foi proposto um método para reciclar materiais poliestirênicos com aplicação tecnológica, avaliando o comportamento de variáveis operacionais sobre a massa molecular, que é um dos principais indicadores para avaliar se o processo de polimerização está bem estabelecido.

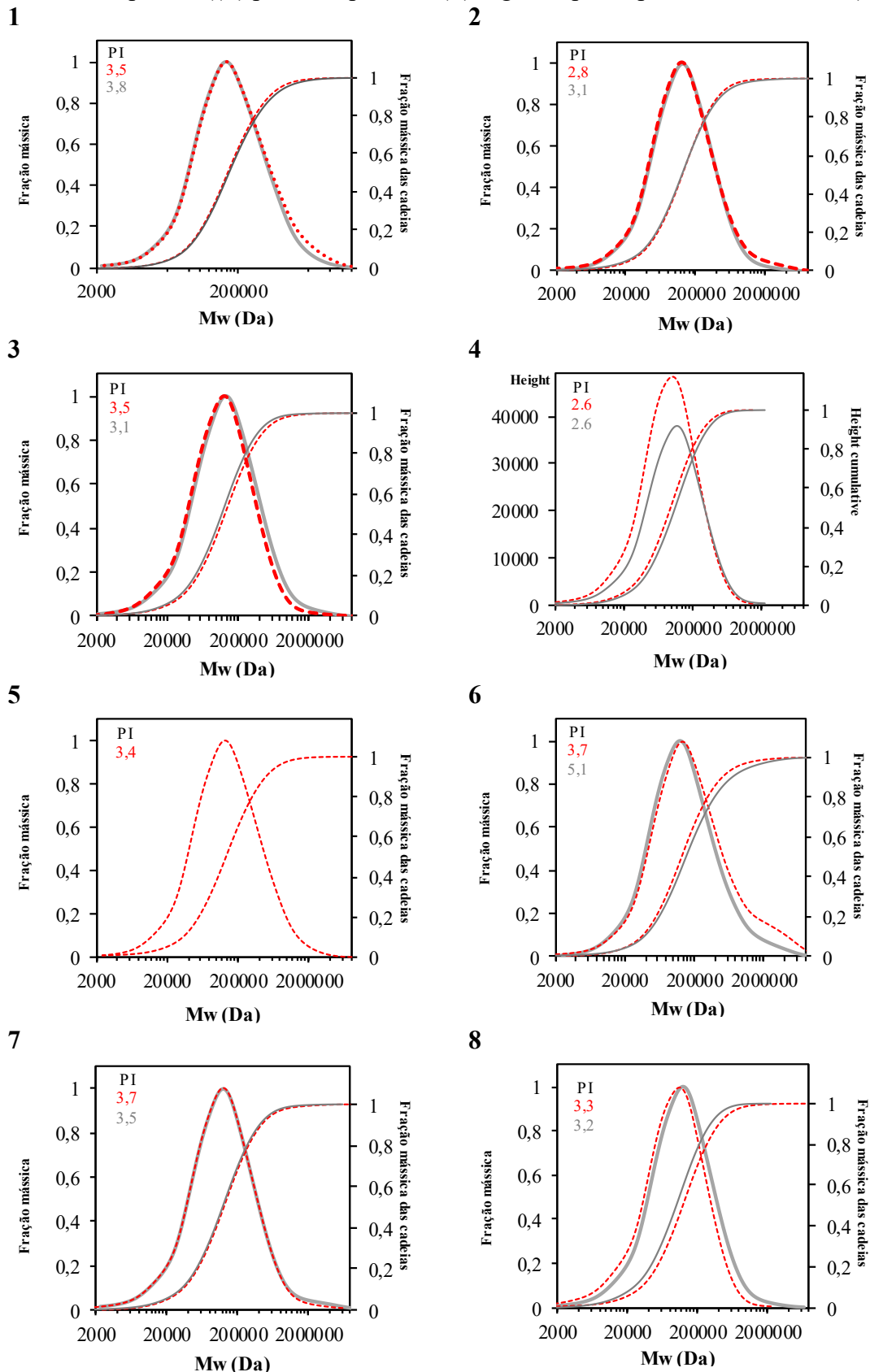
Os resultados experimentais e preditos do delineamento fracionado com composto central ortogonal são listados na Tabela 4.5. A variável dependente (Z_1) atingiu valores elevados de massa molecular média ponderada para o material reciclado, variando de 140,8 a 306,1 kDa. Embora o M_w do material reciclado esteja alto, ainda não é classificado como polímero de ultra alta massa molecular, pois é necessário mais de 500 kDa (READ et al., 2014). Além disso, o PI apresentou pouca variação, conforme exposto na Figura 4.16 e na Figura 4.17, sendo possível confirmar a ausência de multimodalidade na distribuição de massa molar. Na Figura 4.18 é apresentado o gráfico da superfície de resposta para a massa molecular média (M_w) do PS reciclado, que considera como variáveis independentes o BPO, a temperatura e a quantidade de resíduo presente na solução.

Tabela 4.5 - Resultados do delineamento experimental com composto central ortogonal para os valores experimentais de reciclagem de EPS por polimerização em massa, preditos e resíduos.

Experimento	Resposta - M_w (kDa)		
	Experimental (Z_1)	Predito	Resíduo
1	290,0	281,4	8,6
2	212,6	224,9	-12,3
3	220,0	236,0	-16,1
4	148,8	138,9	9,9
5	234,4	249,9	-15,5
6	306,1	295,6	10,5
7	210,0	203,3	6,7
8	194,3	208,5	-14,2
9	254,5	248,8	5,7
10	281,1	273,3	7,8
11	264,1	259,3	4,8
12	182,7	174,0	8,7
13	181,7	171,0	10,7
14	140,8	138,0	2,9
15	179,6	187,2	-7,6
16	176,6	187,2	-10,6

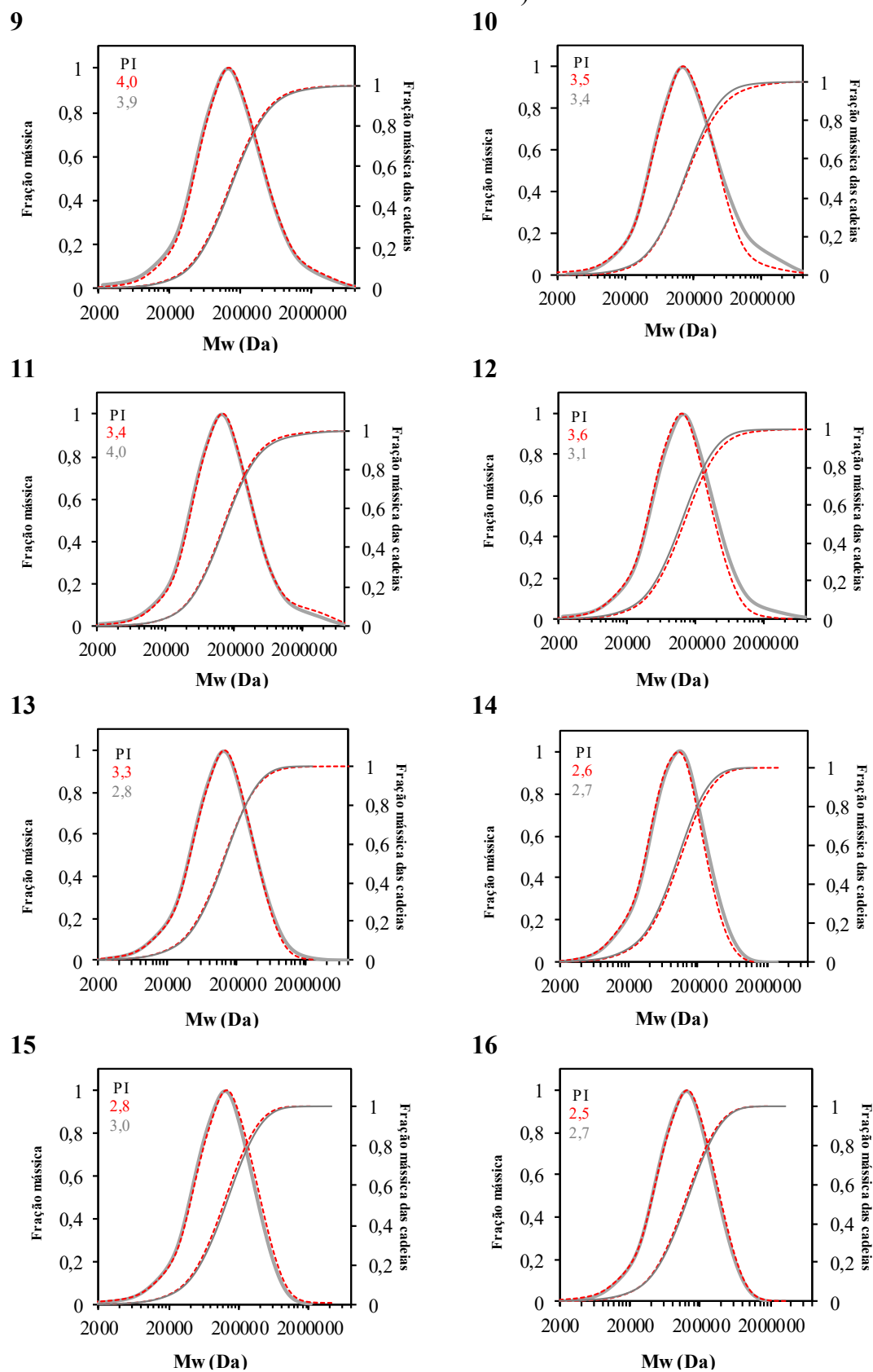
Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Figura 4.16 - Resultados das corridas experimentais (1 a 8) para M_w e PI do PS reciclado por dissolução de resíduo de EPS em estireno seguido por polimerização em massa, realizados em duplicata ((--)) primeiro ponto, e (—) segundo ponto para o mesmo ensaio).



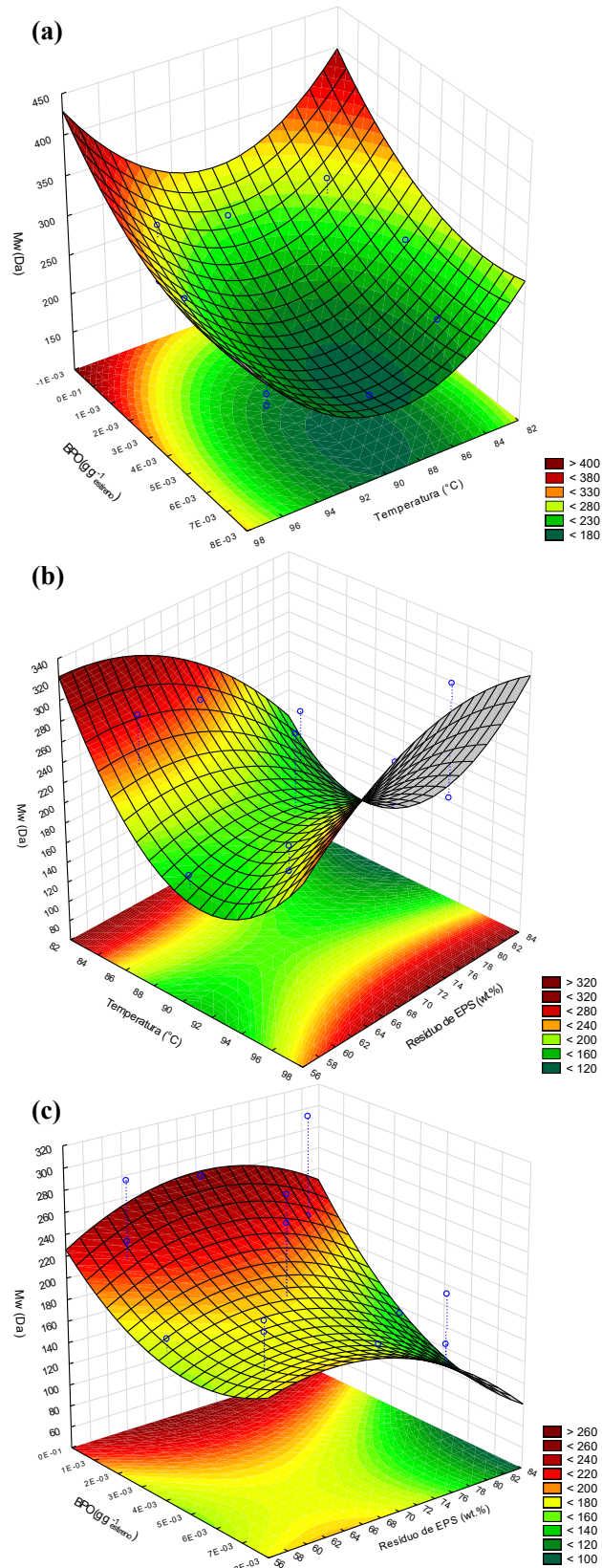
Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Figura 4.17 - Resultados das corridas experimentais (9 a 16) para M_w e PI do PS reciclado por dissolução de resíduo de EPS em estireno seguido por polimerização em massa, realizados em duplicata ((--)-primeiro ponto, e (–) segundo ponto para o mesmo ensaio).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Figura 4.18 - Gráfico superfície resposta para o M_w do PS reciclado por meio da polimerização em massa: (a) BPO e temperatura; (b) BPO e resíduo de EPS; e (c) temperatura e resíduo de EPS.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

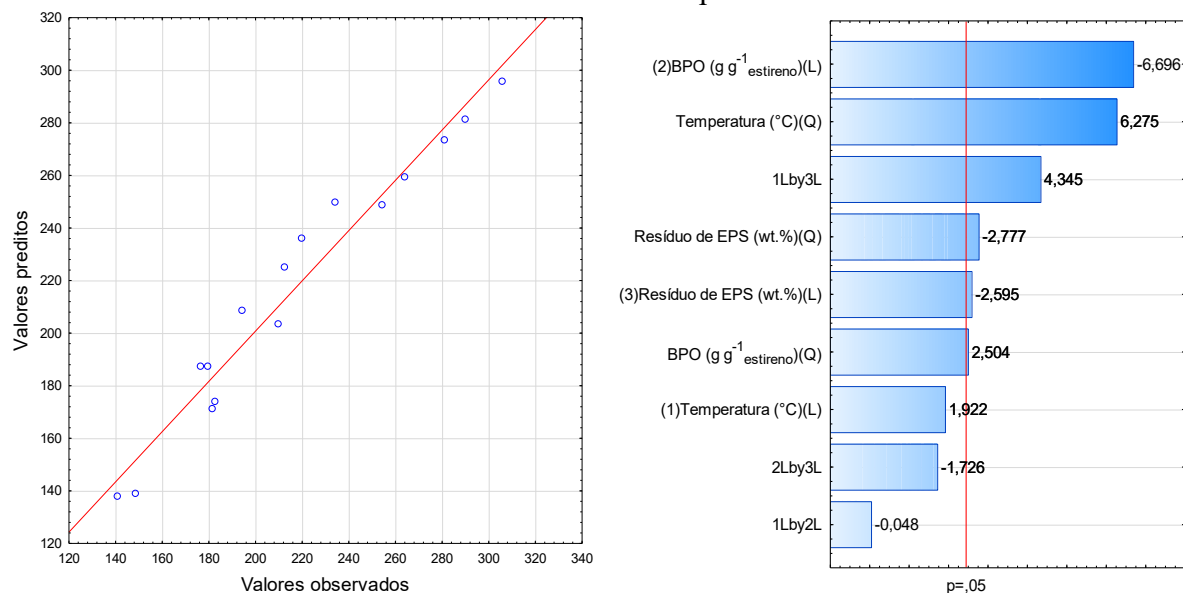
Por meio da avaliação da Figura 4.18 (a), fica claro que a quantidade de BPO exerce grande influência sobre o valor da massa molecular média ponderal, sendo indiretamente proporcional dentro do intervalo de variação investigado. Por meio da Figura 4.18 (b) e (c) se nota que o incremento de EPS pode afetar o crescimento das cadeias poliméricas. Os resultados sugerem que a partir de 70% de EPS reciclado, as massas molares caem por possíveis efeitos de inibição da reação devido à presença de impurezas.

A correlação (R^2) entre as variáveis investigadas é de 0,96 e o R^2_{ajustado} é de 0,89. Assim, uma equação matemática polinomial de segunda ordem foi desenvolvida para a resposta Z_1 com base nos dados experimentais, e que representa a relação empírica entre os parâmetros do processo independente e a resposta. A equação desenvolvida em termos de variáveis de processo codificadas é dada pela Equação 4.1.

$$Z_1 = 16780,6 - 354,8 \cdot W_1 - 2089,1 \cdot W_2 - 18,3 \cdot W_3 - 21,2 \cdot W_1 W_2 + 0,5 \cdot W_1 W_3 - 376,2 \cdot W_2 W_3 + 1,8 \cdot W_1^2 + 2440166,0 \cdot W_2^2 - 0,2 \cdot W_3^2 \quad \text{Equação 4.1}$$

O diagrama de Pareto é útil para avaliar a influência das variáveis do processo na polimerização. De acordo com a Figura 4.19, é possível estabelecer uma ordem de influência das variáveis sobre o M_w do polímero reciclado, que é a seguinte: BPO > Temperatura > Resíduo de EPS. Os valores críticos para produção de PS com elevado M_w são estimados por modelagem estatística em 90,2 °C, 5,83 10^{-3} em massa de BPO proporcional ao estireno e 65 % de resíduos de EPS.

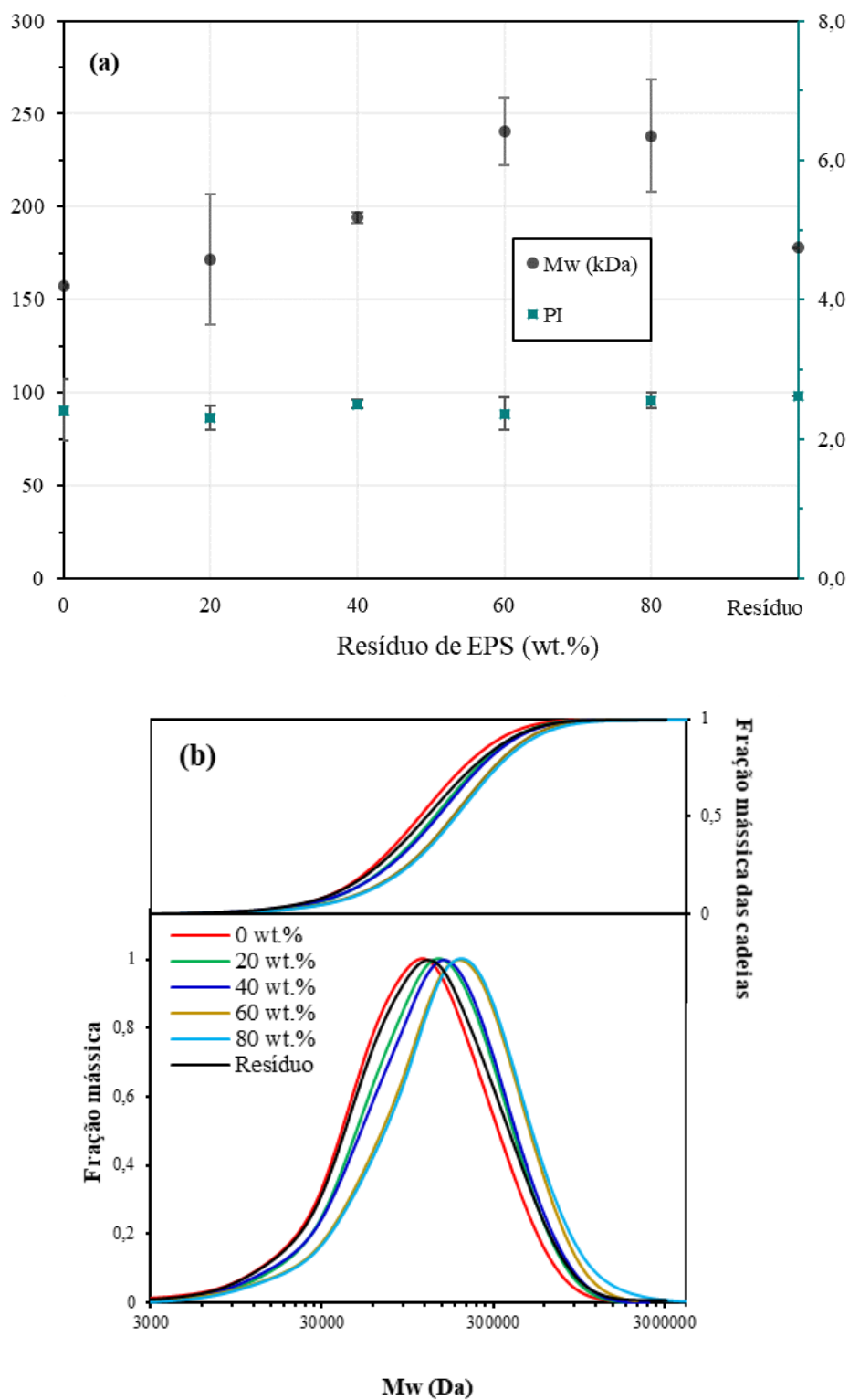
Figura 4.19 - Relação entre (a) valores observados vs. valores preditos e (b) o efeito das variáveis independentes na resposta ($Z_1 - M_w$ do PS reciclado) é quantificado por meio do gráfico de Pareto. A magnitude dos efeitos é representada por barras horizontais e representam efeitos estatisticamente significativos, com 95% de significância, quando cruzam a linha do valor p.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Na Figura 4.20 é exposto os resultados da polimerização em massa que consideram a variação do incremento de EPS dissolvido em estireno. É de grande importância compreender os efeitos ocasionados pelo incremento de EPS na solução a ser polimerizada. Esta investigação representa em termos práticos, quanto EPS pode ser dissolvido na solução e no que isso implica especificamente no crescimento das cadeias poliméricas durante a polimerização em massa. Observa-se que os melhores M_w são obtidos para dissoluções de 60% a 80% de polímero em estireno (interferência do efeito gel) que resultaram em 240 kDa e 238 kDa, respectivamente. Esses valores de M_w são 26% superiores ao valor encontrado para o resíduo de EPS. Além disso, o PI do material reciclado foi inferior ao apresentado pelo resíduo.

Figura 4.20 - (a) M_w , PI e (b) distribuição da massa molecular para o resíduo de EPS, PS virgem (0%) e PS reciclado (20%, 40%, 60% e 80% em massa) por meio do processo de dissolução em estireno seguido pela polimerização em massa*.



* temperatura de 90°C e quantidade de BPO 0,37 % m/m de estireno.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO HIPS OBTIDO PELA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

4.6.1 Composição do resíduo de HIPS e do HIPS reciclado por polimerização em suspensão

Os principais componentes identificados no resíduo de HIPS pela análise SEM-EDS foram carbono e oxigênio (ver Tabela 4.6). Seus valores estão de acordo com a análise elementar avaliada para resíduos plásticos (CHATTOPADHYAY et al., 2016; KUMAR; SINGH, 2011; SOGANCIOGLU; YEL; AHMETLI, 2017). A presença de elementos como cálcio (Ca), silício (Si) e titânio (Ti), sugere a adição de componentes minerais junto com o HIPS, como o carbonato de cálcio (CaCO_3), que facilitam o processamento. A quantidade desses minerais diminui após a reciclagem pela técnica de dissolução, pois os minerais são lixiviados. O ambiente hostil durante a reciclagem de HIPS é suficiente para inativar quase todos os micro-organismos patogênicos que o resíduo possa conter.

Tabela 4.6 - Resultados MEV-EDS para a composição do resíduo de HIPS e o HIPS reciclado por polimerização em suspensão.

Elemento	Resíduo de HIPS (% \pm DP)	HIPS Reciclado (% \pm DP)
C	82,2 \pm 3,0	86,4 \pm 3,3
O	15,1 \pm 3,9	11,1 \pm 0,3
Si	1,0 \pm 0,1	0,0 \pm N/A
Ca	0,9 \pm 0,3	1,9 \pm 0,9
Ti	0,7 \pm 0,4	0,5 \pm 0,3

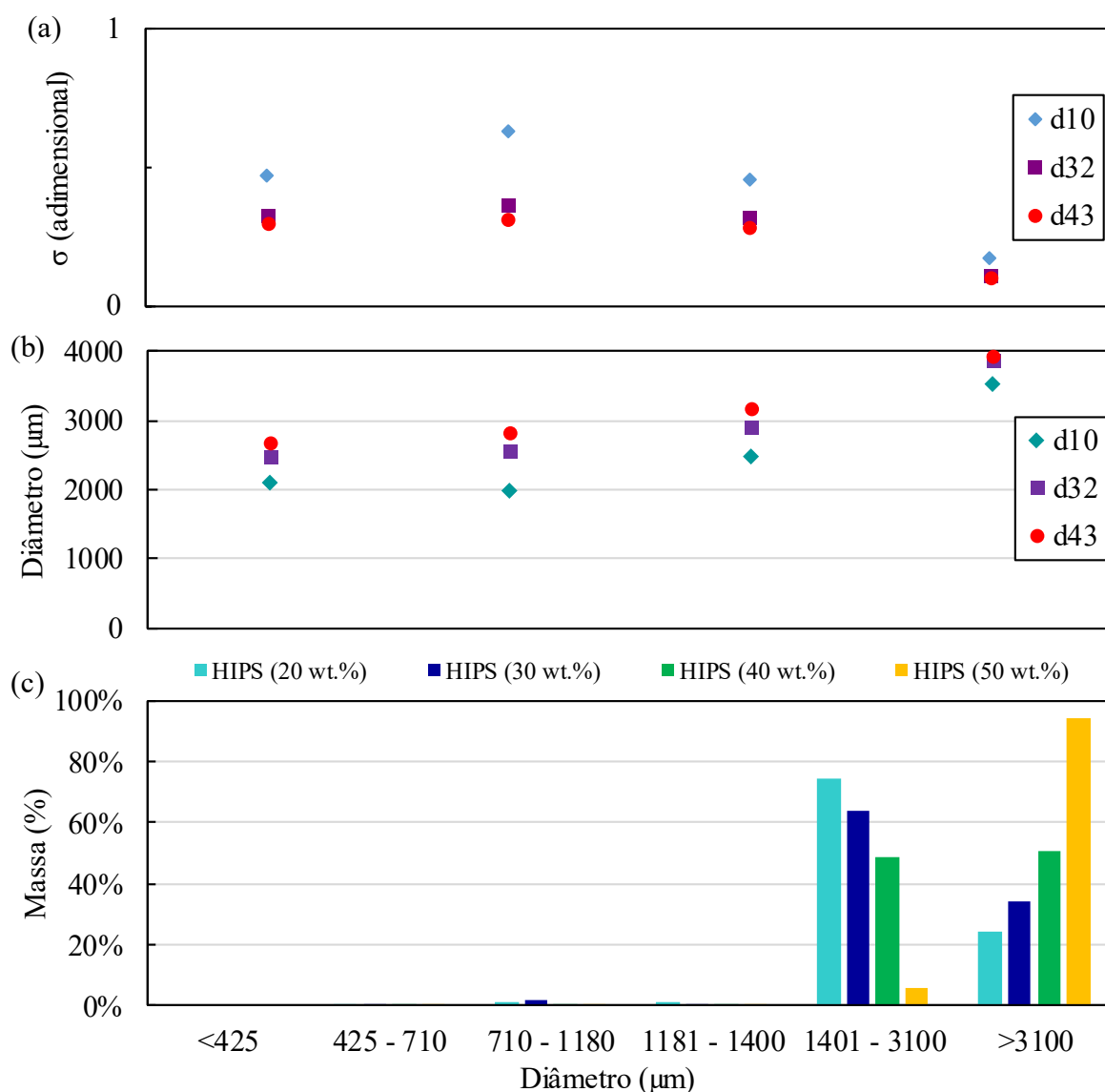
Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

4.6.2 Tamanho de partícula de HIPS obtidas pela polimerização em suspensão

A substituição do resíduo de EPS por HIPS na polimerização provoca mudanças na dinâmica de formação das partículas. As condições da Tabela 3.3 foram executadas e o resultado de distribuição granulométrica do material reciclado é exposto na Figura 4.21. É possível sugerir que a presença de PB não afetou de forma expressiva a cinética da polimerização, conforme visto na Figura 4.5, mas interfere na dinâmica de quebraamento e coalescência durante a polimerização. Essa interferência pode estar relacionada, principalmente, à presença de cargas minerais. O incremento de resíduo de HIPS gerou

tamanhos maiores de partículas, efeito este que também é observado na reciclagem do EPS por polimerização em suspensão. Ainda, foi observado que a dispersão da distribuição de tamanho de partículas (DTP), diminui com o incremento de HIPS.

Figura 4.21 - (a) Índice de polidispersão, (b) d_{10} , d_{32} , d_{43} e (c) DTP para o HIPS_(R) reciclado a partir da dissolução de copos plásticos em estireno seguido pela polimerização em suspensão.

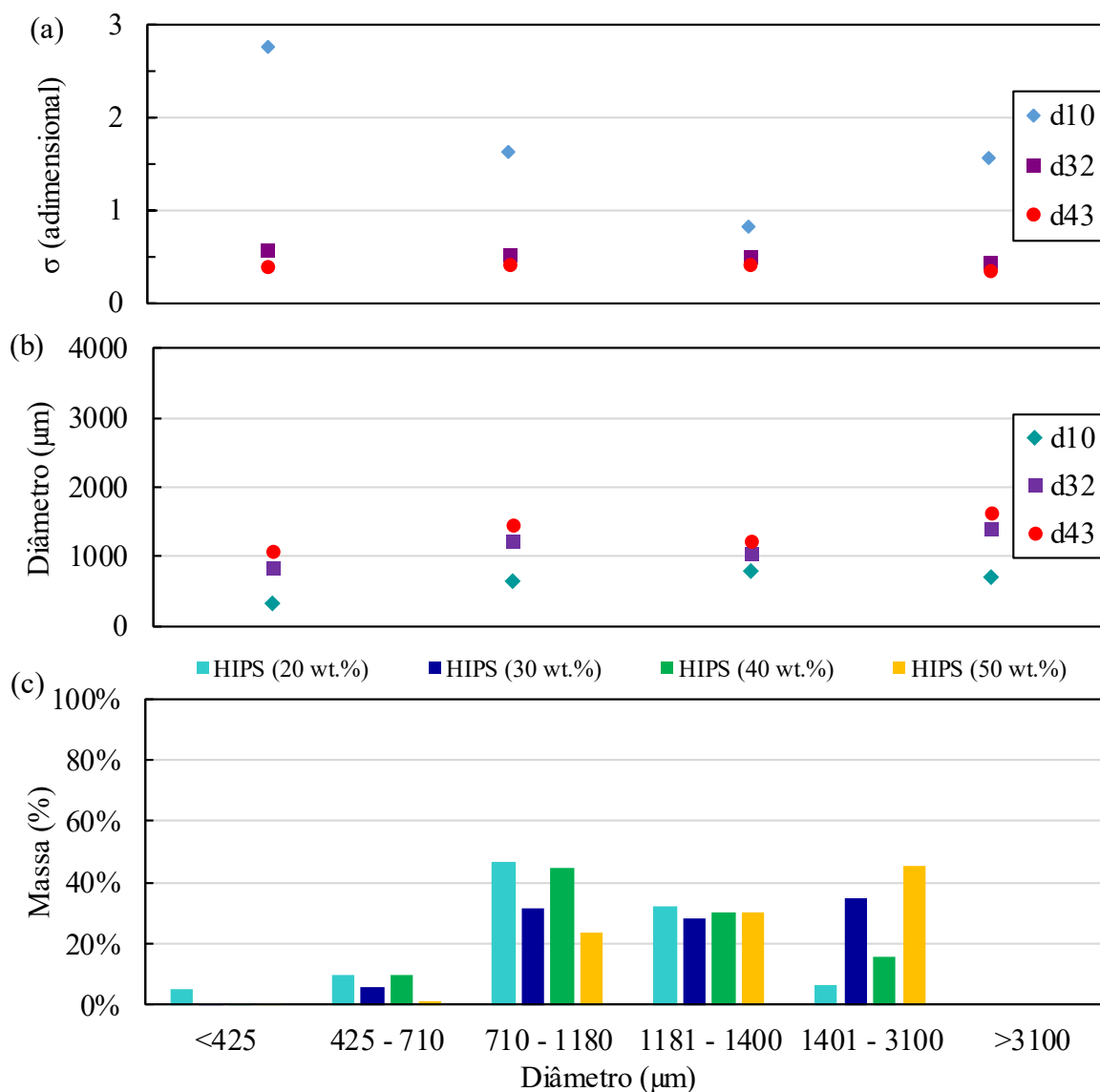


Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

Para investigar a adição de HIPS e manter o percentual de PB, foi sintetizado HIPS contendo 8% de PB, e na polimerização a adição de estireno foi balanceada com a adição de PB para que o produto final reciclado também tivesse 8% de PB na matriz de PS, conforme é explicitado na Tabela 3.4. Observou-se uma distribuição granulométrica mais variada e com tamanho de partículas menores em relação ao HIPS reciclado a partir do resíduo de copo

plástico, o qual possui cargas minerais, conforme mostrado na Figura 4.22. A ausência desses minerais indica uma melhor estabilidade da suspensão durante a polimerização.

Figura 4.22 - (a) Índice de polidispersão, (b) d_{10} , d_{32} , d_{43} e (c) DTP para o HIPS_(S) reciclado (PB: 8 wt.%) por meio da dissolução em estireno seguida da polimerização em suspensão.



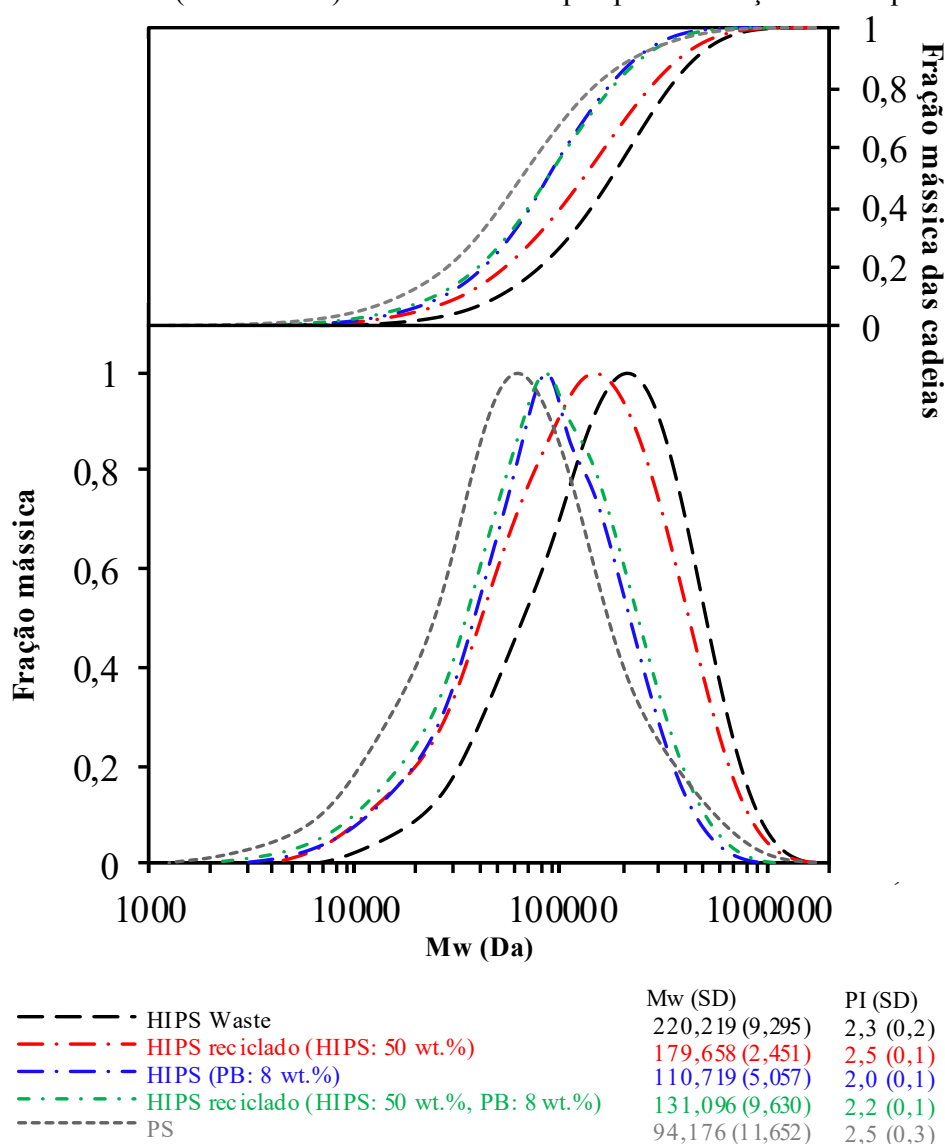
Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

4.6.3 Propriedades moleculares do HIPS reciclado por polimerização em suspensão

Pode ser observada na Figura 4.23 as alterações nos valores de M_w do resíduo polimérico em relação ao material reciclado. As mudanças estão associadas à quantidade de polímero dissolvido no início da reação e ao tamanho das partículas. É possível supor que os valores de M_w tiveram um aumento com as altas concentrações de cadeias de polímeros no início da reação de polimerização. O resíduo de HIPS tem alta massa molecular, 220 kDa, e

quando é dissolvido em estireno e reciclado pelo processo de polimerização, o M_w tem uma redução superior a 18% no material reciclado. Em relação aos HIPS polymerizados em laboratório, com 8 wt.% de PB, o M_w atinge um valor de 110,7 kDa, e quando esse material foi reciclado é observada uma mudança no M_w , o qual apresentou aumento de 15%, que ocorre pela presença de cadeias no início da reação de polimerização. Conforme os procedimentos, a polimerização do estireno isolada resultou em PS com M_w de 94,1 kDa, que é inferior ao valor adequado do PS de mercado. No entanto, o material reciclado produzido a partir de resíduos resíduo de HIPS apresentou um valor adequado de M_w quando comparado aos comerciais.

Figura 4.23 - M_w e PI para o resíduo de HIPS, HIPS reciclado, HIPS sintetizado (PB: 8 wt.%), HIPS reciclado (PB: 8 wt.%) e PS sintetizado por polimerização em suspensão.

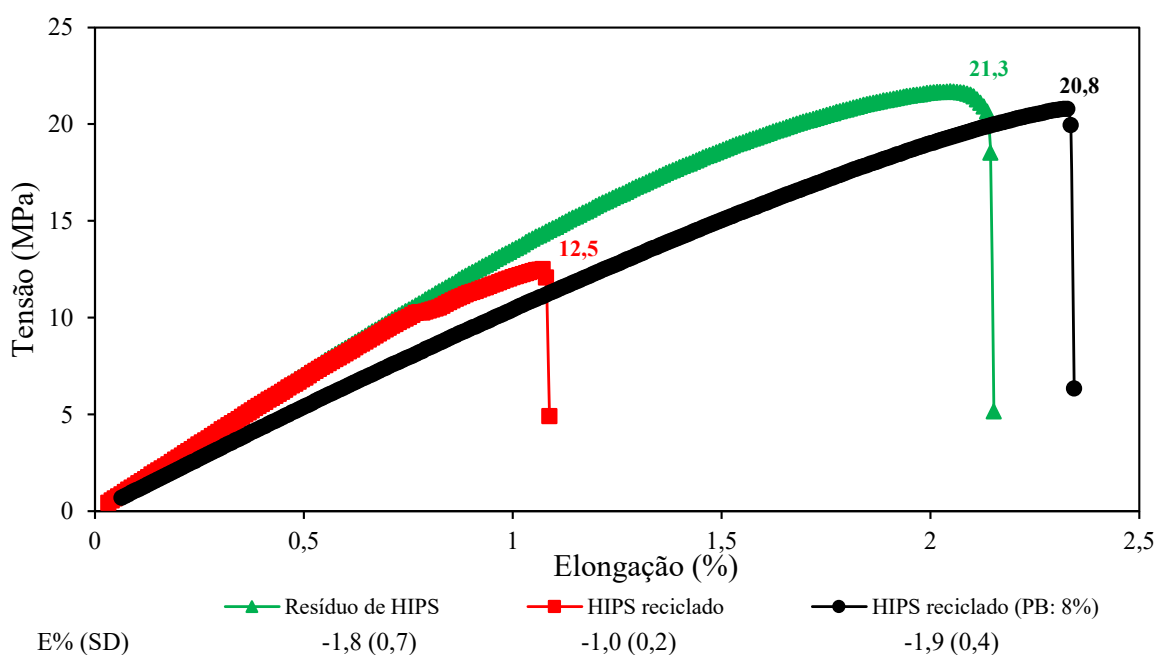


Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

4.6.4 Propriedades mecânicas do HIPS reciclado por polimerização em suspensão

As curvas de resistência à tração e alongação na ruptura estão expostas na Figura 4.24. É possível observar que o resíduo HIPS possui uma composição balanceada, que inclui PS, PB e cargas minerais que resultam em boas propriedades mecânicas. O processo de polimerização reduz em 50% a quantidade de PB na amostra reciclada em relação ao resíduo de HIPS, de tal modo que a resistência à tração na ruptura e o alongamento diminuem. O HIPS sintetizado com 8% em massa de PB na composição apresenta um melhor alongamento na ruptura em comparação com o material reciclado, e a resistência à tração na ruptura foi de 20,8 MPa, resultado maior do que os reportados na literatura para HIPS (FREITAS et al., 2007; WANG et al., 2019).

Figura 4.24 - Curvas de resistência à tração e alongação na ruptura obtidas por análise no texturômetro dos corpos de prova do resíduo de HIPS, HIPS reciclado e HIPS (PB: 8%) obtidos por polimerização em suspensão.



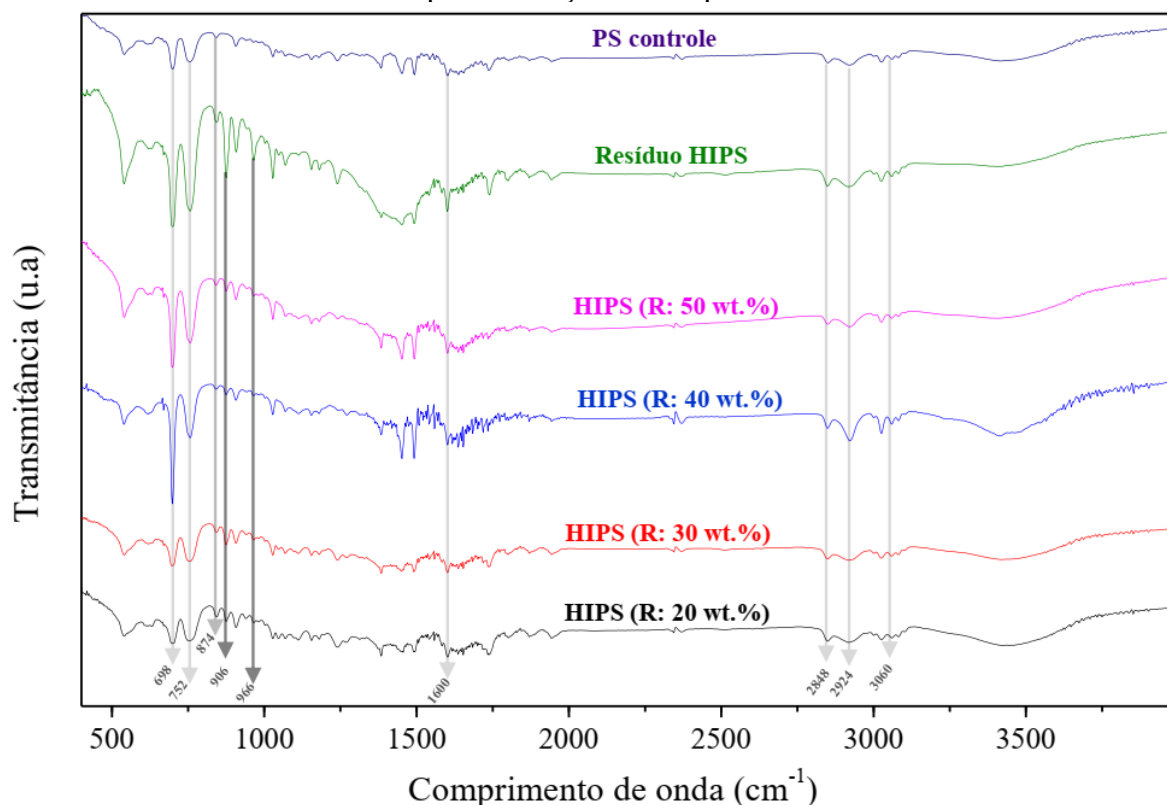
Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

4.6.5 Propriedades químicas do HIPS reciclado por polimerização em suspensão

Os grupos químicos presentes no HIPS coincidem com aqueles que estão no PS, adicionalmente, podem ser observados grupos característicos da fase elastomérica. A fase de polibutadieno do HIPS corresponde aos grupos insaturados do pico em vinil-1,2 (906 cm^{-1}) e

trans-1,4 (966 cm^{-1}) (ARRÁEZ; ARNAL; MÜLLER, 2019). É possível identificar uma grande semelhança entre o resíduo HIPS e HIPS reciclado, conforme mostrado na Figura 4.25, que também é observado em outros estudos sobre reciclagem de materiais de poliestirenos pela técnica de dissolução (CELLA et al., 2018; GIL-JASSO et al., 2019).

Figura 4.25 - Espectros de FTIR das amostras de PS, resíduo de HIPS e HIPS reciclado por polimerização em suspensão.



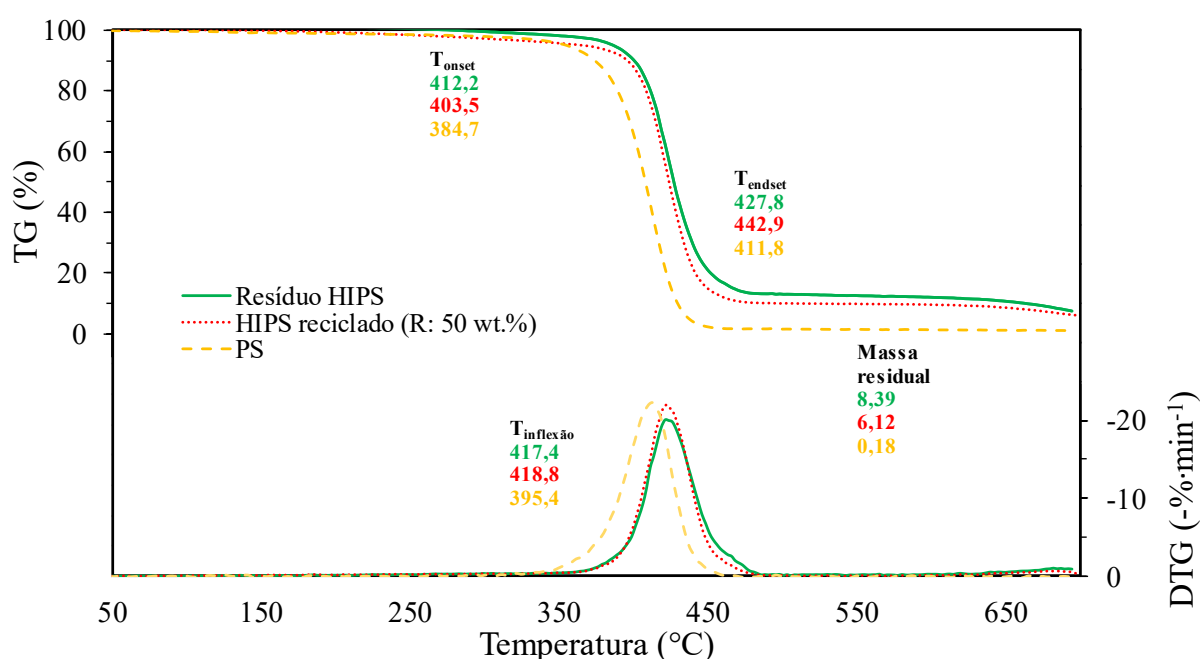
Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

4.6.6 Propriedades termogravimétricas do HIPS reciclado por polimerização em suspensão

A decomposição termogravimétrica do HIPS sob atmosfera inerte é investigada pelas curvas TG e DTG, que são apresentadas na Figura 4.26. São observadas pequenas diferenças na massa residual, que pode ter relação com os minerais utilizados para auxiliar na processabilidade de polímeros durante a produção industrial. A temperatura de início (T_{onset}) é mais baixa para materiais reciclados do que para resíduos, pois pode-se supor que ela seja deslocada devido ao PB e às cargas minerais presentes no compósito (LÓPEZ et al., 2011; SCHMIDT et al., 2011). A decomposição de PS, resíduo de HIPS e material reciclado ocorre

em uma única etapa térmica (CHRISAFIS et al., 2014; MUMBACH; BOLZAN; MACHADO, 2020) e em uma estreita faixa de temperatura, variando de 350 a 450 °C (SHADANGI; MOHANTY, 2015). Para o HIPS reciclado a partir de resíduo, é possível ver que a massa residual diminuiu de 8,39% para 6,12%, tal alteração pode estar relacionada com as cargas minerais presentes nos copos plásticos. Geralmente, as impurezas são lixiviadas da solução após a reciclagem química, mas, neste estudo, isso não foi observado devido à alta viscosidade que é consequência do percentual de resíduos de HIPS dissolvidos.

Figura 4.26 - TG e DTG para o resíduo de HIPS, HIPS reciclado por polimerização em suspensão e PS padrão.

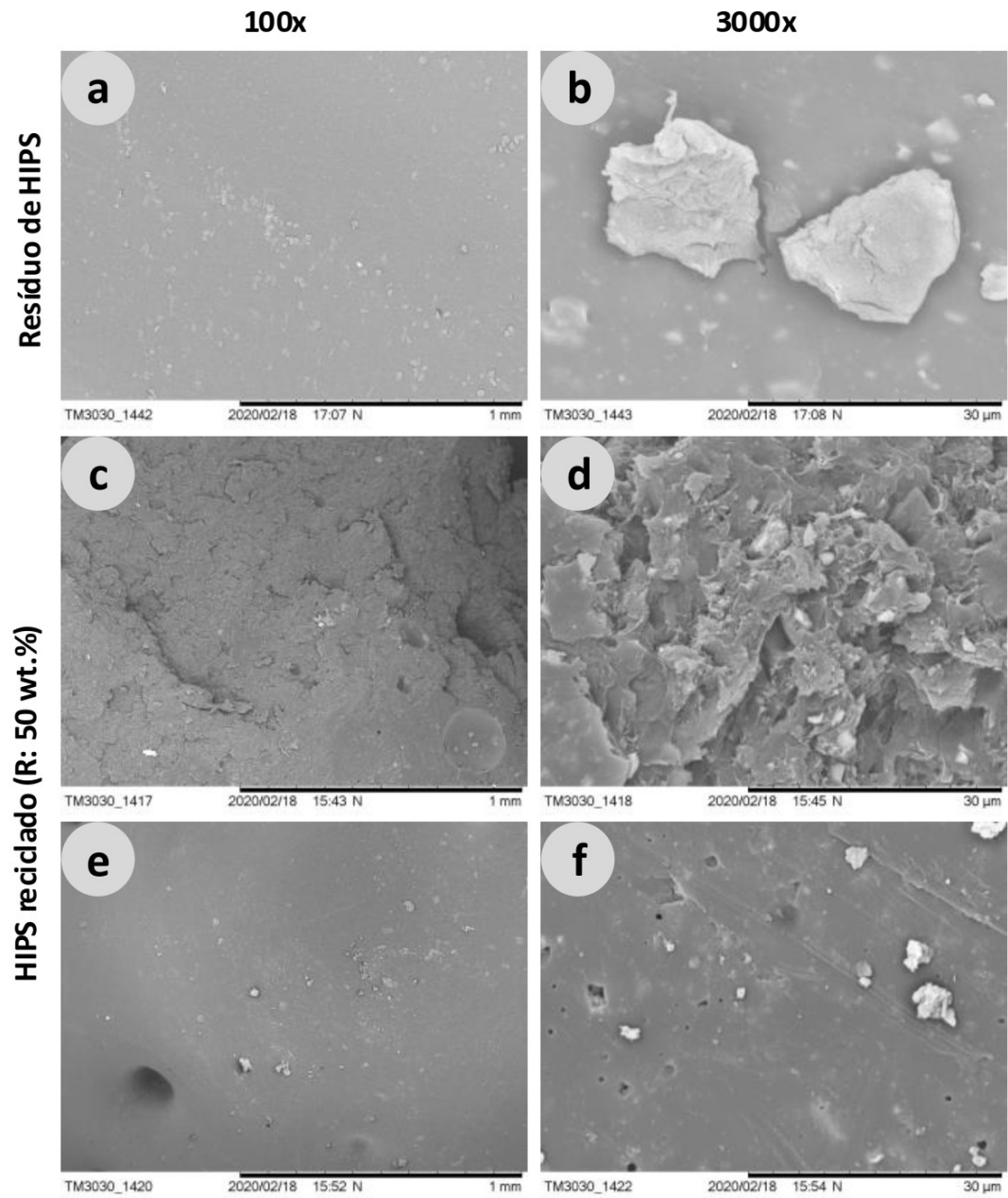


Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

4.6.7 Propriedades morfológicas do HIPS reciclado por polimerização em suspensão

Foi realizada a micrografia eletrônica de varredura interna e externa para o material reciclado pelo método de dissolução de HIPS_R (50% em massa) em estireno seguido de polimerização em suspensão. Com a avaliação superficial interna e externa do material é possível identificar “bolhas”, formadas pela incorporação de água, identificada nos pontos escuro (OLIVEIRA, 2006). A presença de cargas minerais no resíduo de HIPS podem ter corroborado na formação de bolhas na pérola. Essas cargas são visualizadas no material reciclado na parte interna (Figura 4.27 d) e externa (Figura 4.27 f) da pérola.

Figura 4.27 - MEV do HIPS reciclado por polimerização em suspensão contendo 50% de resíduo.

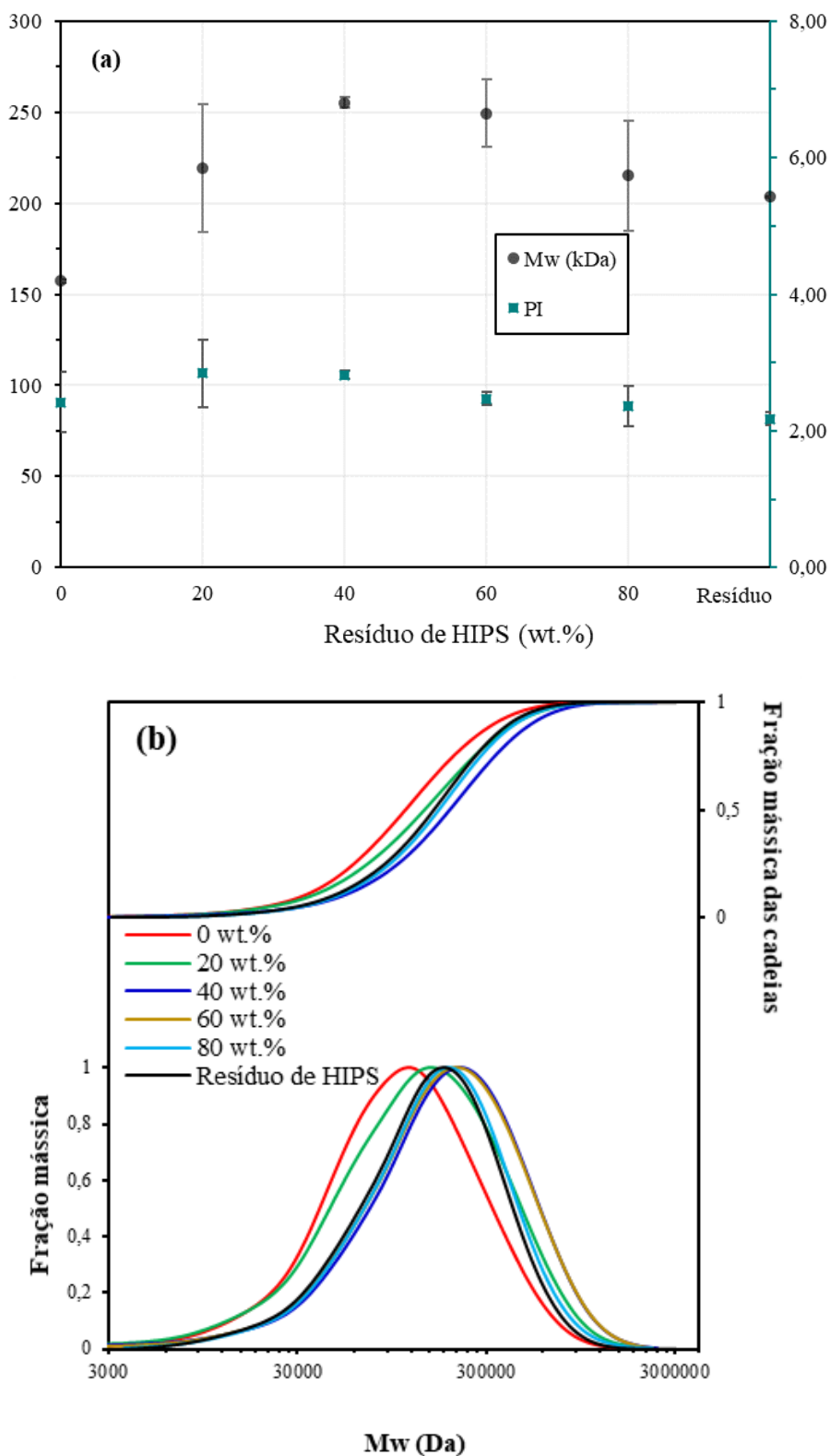


Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

4.7 CARACTERIZAÇÃO DO HIPS OBTIDO PELA POLIMERIZAÇÃO EM MASSA

O teste de polimerização em massa foi executado para o resíduo de HIPS. Nesse ensaio a fonte de variação foi o incremento de resíduo de HIPS, e os efeitos foram avaliados sobre M_w e PI, que são expostos na Figura 4.28 (a). É observada uma limitação no crescimento de cadeias conforme realiza-se o incremento de HIPS, a partir de 40%. A viscosidade, conforme Item 4.1, se eleva devido ao incremento de polímero e pode ser atribuída ao efeito de dificultar o crescimento das cadeias. Na Figura 4.28 (b) é apresentada a distribuição de massa molar do material reciclado, na qual se observa para as distribuições um único pico e com ausência de multimodalidade. Os máximos e mínimos oscilaram entre 215 kDa para 20% de resíduo e de 255 kDa para 40% de resíduo na solução a ser polimerizada em massa. Valores de resíduo dissolvido acima de 40% não resultaram em aumento do M_w .

Figura 4.28 - (a) M_w , PI e (b) distribuição da massa molecular para resíduo, HIPS virgem (0%) e HIPS reciclado (20%, 40%, 60% e 80% em massa) por polimerização em massa*.



* temperatura de 90°C e quantidade de BPO 0,37 % m/m de estireno.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

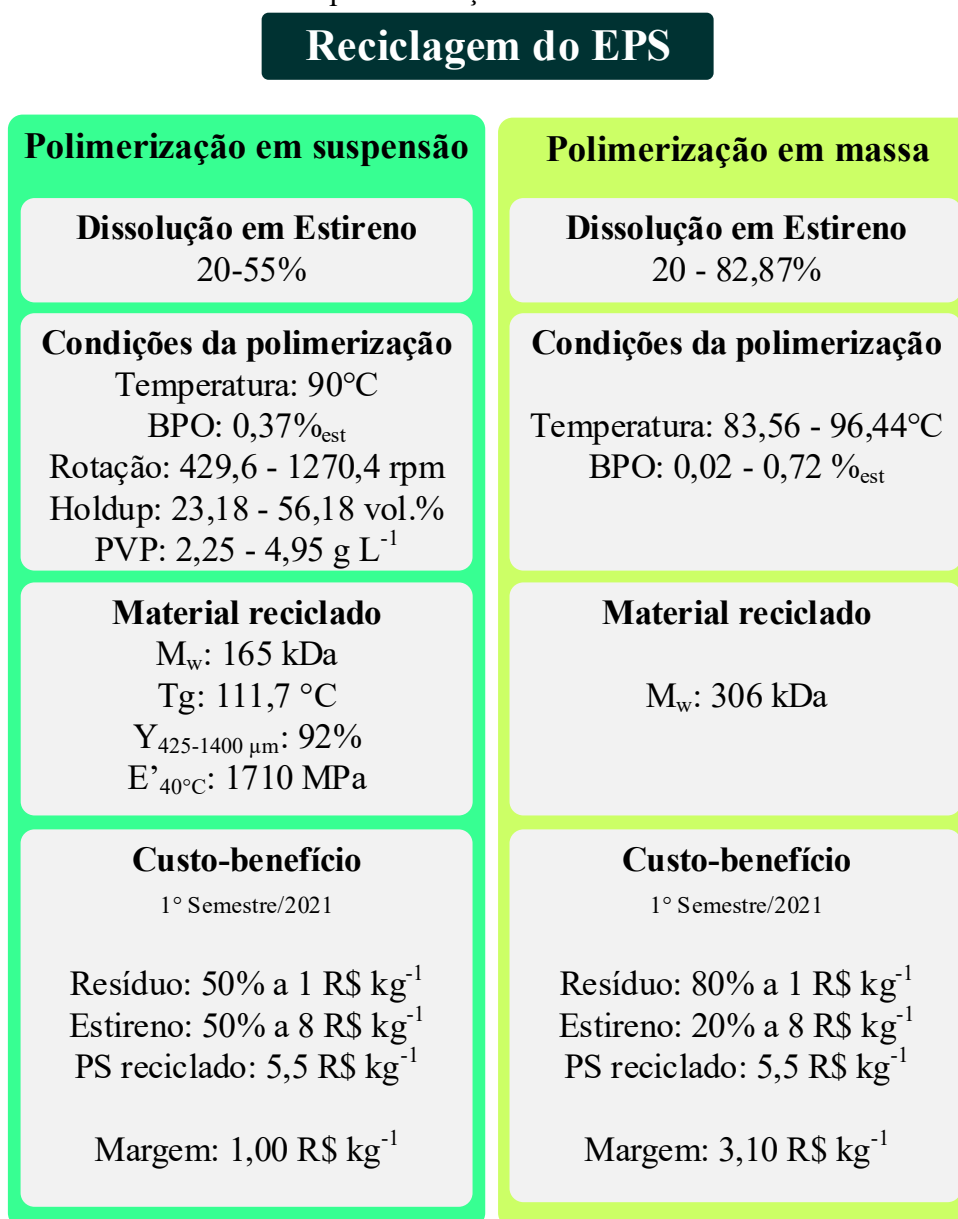
4.8 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MÉTODOS DE RECICLAGEM

Ao avaliar os resultados, é possível confirmar a compatibilidade entre polímero reciclado e padrão. A reciclagem é reconhecida e amplamente utilizada para o tratamento de resíduos e valorização de suas propriedades (VAN DER HARST; POTTING; KROEZE, 2016). Mas para que as técnicas desenvolvidas no presente trabalho tenham potencial de aplicação industrial, é necessário demonstrar, ainda que de forma simplificada, indicadores econômicos.

Uma análise simplificada da logística é realizada, pois é uma etapa importante no processo de reciclagem e que pode torna-lo inviável sob o aspecto ambiental (DE SOUZA JUNIOR et al., 2020). Nessa análise, é considerado o transporte de um volume de 10 m^3 , no qual é possível transportar 8 toneladas de EPS ($20 \text{ kg}_{(\text{EPS})} \cdot \text{m}^{-3}$ (GARCÍA et al., 2009a; SARMIENTO et al., 2016)) dissolvido em 2 toneladas de estireno para posterior reciclagem. Se o EPS fosse transportado sem ser dissolvido, precisaria transportar um volume de 400 m^3 , que equivaleria a 8 toneladas de EPS. Em uma breve comparação, as vantagens para a reciclagem de EPS pela técnica de dissolução seguida de polimerização são: (i) reduz a poluição causada pelo consumo de combustíveis fósseis, (ii) custo com transporte menor, (iii) mais da metade de estireno requerido para produção do PS ou HIPS pode ser economizado, e (iv) evita a disposição final de resíduo de EPS, que no Brasil ocupa 20% do volume total dos aterros (CALDERONI, 1999) e sua disposição pode custar $40 \text{ R\$} \cdot \text{m}^{-3}$ ou $2 \text{ R\$} \cdot \text{kg}_{(\text{EPS})}^{-1}$ (CREUTZBERG; FERRARI; ENGELAGE, 2016).

O PS e o HIPS reciclados possuem uma boa demanda de mercado, e como suas propriedades são muito próximas ao material virgem, o preço praticado também será. Isso facilita a análise de custo operacional simplificada, na qual é considerada os principais insumos do processo. Na Figura 4.29 e Figura 4.30 é considerado apenas o consumo do estireno e de resíduos (EPS e HIPS). Conforme se aumenta o teor de resíduo no material reciclado, a margem de rendimento econômico também aumenta. Atualmente, o resíduo de EPS pode ser adquirido a $1,00 \text{ R\$} \cdot \text{kg}^{-1}$, enquanto o que o monômero de estireno custa cerca de $8,00 \text{ R\$} \cdot \text{kg}^{-1}$ quando adquirido em grande quantidade. O resíduo de HIPS, copinhos plásticos por exemplo, tem um custo não superior a $1,00 \text{ R\$} \cdot \text{kg}^{-1}$, no entanto existe a necessidade de compensar o percentual de PB na mistura, podendo ser adicionado resíduo de SBS. O valor comercial que seria praticado com os materiais reciclados, PS e HIPS, foi considerado $5,50 \text{ R\$} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $6,00 \text{ R\$} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente.

Figura 4.29 - Relação entre propriedades do poliestireno reciclado, custos com insumos e margem de lucro, contrapondo os métodos de reciclagem por polimerização em suspensão e polimerização em massa.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

É importante salientar que a análise simplificada de custo é um retrato do momento atual do mercado de reciclados e que está sujeita a modificações no decorrer do tempo, conforme a oferta e demanda. A pandemia desencadeada pelo vírus SARS-CoV-2 (ANDERSEN et al., 2020), também chamado de COVID-19, resultou no encarecimento das *commodities* de uma forma geral e ainda, materiais como os plásticos sofreram uma redução de sua produção (TAREQ et al., 2021), o que diminuiu a oferta e forçou ainda mais a elevação dos valores de mercado praticados. O mercado de reciclados também atualizou os valores praticados. Assim,

embora o valor dos insumos e dos resíduos aumente ou diminua, o valor do produto reciclado também oscilará de forma semelhante.

A relação entre margem de lucro do material reciclado é mais atrativa quando a reciclagem ocorre por meio da polimerização em massa. Isso porque ela pode ser executada com uma quantidade proporcional menor de monômero, que até então é o insumo mais caro do processo. Demais insumos como energia para aquecimento, agente de estabilização da suspensão (PVP) e agente iniciador, representam uma fração de custo que é inferior ao valor do resíduo, por isso ficaram de fora dessa análise.

Figura 4.30 - Relação entre propriedades do poliestireno de alto impacto reciclado, custos com insumos e margem de lucro, contrapondo os métodos de reciclagem por polimerização em suspensão e polimerização em massa.

Reciclagem do HIPS	
Polimerização em suspensão	Polimerização em massa
Dissolução em Estireno 20-50%	Dissolução em Estireno 20-80%
Condições da polimerização Temperatura: 90°C BPO: 0,45% _{est} Rotação: 600 rpm Holdup: 20 vol.% PVP: 6 g L ⁻¹	Condições da polimerização Temperatura: 90°C BPO: 0,37% _{est}
Material reciclado M _w : 178 kDa Resistência a tração: 12,5 MPa	Material reciclado M _w : 255 kDa
Custo-benefício 1° Semestre/2021 Resíduo: 50% a 1 R\$ kg ⁻¹ Estireno: 50% a 8 R\$ kg ⁻¹ HIPS reciclado: 6 R\$ kg ⁻¹ Margem: 1,5 R\$ kg ⁻¹	Custo-benefício 1° Semestre/2021 Resíduo: 80% a 1 R\$ kg ⁻¹ Estireno: 20% a 8 R\$ kg ⁻¹ HIPS reciclado: 6 R\$ kg ⁻¹ Margem: 3,6 R\$ kg ⁻¹

Fonte: Elaborado pelo Autor (2022).

5 CONCLUSÃO

O método de dissolução do polímero em solvente confere significativas vantagens no processo de reciclagem, tais como redução de volume (no caso de espumas semirrígidas) e separação de compostos insolúveis (contaminantes) com filtração. Entretanto a viabilidade técnica e econômica da separação entre polímero e solvente se apresenta como o maior desafio de praticamente todas as tecnologias de reciclagem que envolvem a dissolução do polímero. Neste trabalho essa dificuldade foi solucionada pela polimerização do solvente. A polimerização de uma solução composta por resíduo dissolvido no monômero requer um entendimento aprofundado em relação às condições operacionais e materiais gerados para então ser efetivamente estabelecido como um processo de reciclagem.

Os resultados experimentais gerados neste trabalho indicam que o incremento de polímero na solução de estireno/resíduo provoca o aumento da viscosidade, que por consequência gera menos quebra das partículas na polimerização em suspensão e resulta em partículas de diâmetro maior. Pode-se sugerir também que a quantidade de resíduo de EPS e de HIPS dissolvido no monômero é limitada a 55% e 50%, respectivamente, para que a suspensão não fique instável. Conforme a viscosidade aumenta no meio reacional é necessário vencer essas forças por meio do acréscimo de agente estabilizante e agitação do sistema. O problema da perda de estabilidade é contornado ao aplicar a polimerização em massa, e alguns insumos como água e agente estabilizante são evitados. Foi observado, nessa última técnica de reciclagem, que a concentração de iniciador exerce grande influência sobre o aumento do M_w do material reciclado, e é indiretamente proporcional dentro da faixa avaliada. Ainda, na polimerização em massa é possível atingir uma dissolução de 82% de resíduo em estireno. Soma-se a isso, o excelente M_w do material reciclado obtido pela polimerização em massa que atingiu valores acima de 300 kDa.

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que o método de dissolução combinado com a polimerização, em suspensão ou em massa, é eficiente na reciclagem de EPS e HIPS. A atratividade ambiental e econômica é considerável quando há um percentual elevado de resíduo na solução a ser polimerizada, em especial no processo de polimerização em massa em que se atinge uma solução com 82% de resíduo. Confrontando as técnicas de reciclagem empregadas, revela-se que o método de reciclagem por polimerização em massa é mais vantajoso. É possível obter uma redução expressiva dos impactos ambientais negativos e custos de transporte quando o resíduo é dissolvido em estireno. A periculosidade do estireno é inerente ao processo de polimerização, entretanto se bem estabelecido reduz as chances de possíveis

problemas ambientais. Em ambas as tecnologias, o monômero foi economizado e o recurso petroquímico tiveram um aproveitamento melhor. Os materiais reciclados obtidos nesse trabalho possuem características apropriadas para produzir um novo EPS, ou serem comercializados na forma de PS cristal e HIPS. Não há perda de produtos químicos adicionados ao processo, o que economiza o custo com tratamento da poluição secundária. Esses resultados são de estudos investigativos em escala de bancada e comprovam o potencial da tecnologia de reciclagem por dissolução e polimerização, o que o aproxima do aumento de escala para estabelecer o processo industrialmente.

Pode-se indicar também que, a implantação desse tipo de processo de reciclagem, ou seja, dissolução EPS ou HIPS seguida de polimerização tem, atualmente, um apelo importante na sociedade, o que representa uma grande contribuição para a sustentabilidade de cooperativas de catadores e indústrias de reciclagem.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- i. Aplicar as tecnologias de reciclagem descritas nesse trabalho para outros resíduos poliméricos como o ABS, SAN e SBS.
- ii. Realizar a polimerização em massa utilizando iniciadores com temperatura apropriada de operação acima da T_g do PS.
- iii. Realizar o aumento de escala das tecnologias de reciclagem por polimerização em suspensão e polimerização em massa.
- iv. Avaliar a filtração da solução composta por monômero e resíduo polimérico, variando concentração do polímero e temperatura.
- v. Investigar a viabilidade econômico-financeira para implantação de unidades de reciclagem em escala industrial.
- vi. Contrapor os impactos ambientais das tecnologias desenvolvidas com as já existentes, por meio da análise de ciclo de vida do produto (LCA, *Life Cycle Analysis*).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13230**: Padronização de símbolos que identificam os diversos tipos de resinas plásticas utilizadas. Brasil. 2008.

ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2017**. São Paulo: Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, 2018.

ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2020**. São Paulo: Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, 2020.

ACHILIAS, D. S.; GIANNOULIS, A.; PAPAGEORGIOU, G. Z. Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution–reprecipitation technique. **Polymer Bulletin**, v. 63, n. 3, p. 449–465, 13 set. 2009.

AL-SALEM, S. M. et al. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). **Journal of Environmental Management**, v. 197, n. 1408, p. 177–198, 2017.

AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. **Waste Management**, v. 29, n. 10, p. 2625–2643, 2009.

AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 1, p. 103–129, 2010.

ALAMARIA, A. M.; NAWAWI, M. G. M.; ZAMRUD, Z. Sago/PVA blend membranes for the recovery of ethyl acetate from water. **Arabian Journal of Chemistry**, 9 jan. 2015.

ALBUNIA, A. R.; MUSTO, P.; GUERRA, G. FTIR spectra of pure helical crystalline phases of syndiotactic polystyrene. **Polymer**, v. 47, n. 1, p. 234–242, 3 jan. 2006.

ALFARRAJ, A.; BRUCE NAUMAN, E. Super HIPS: Improved high impact polystyrene with two sources of rubber particles. **Polymer**, v. 45, n. 25, p. 8435–8442, 2004.

ALGHUNAIMI, F. I. et al. Synthesis of 9-octadecenoic acid grafted graphene modified with polystyrene for efficient light oil removal from water. **Journal of Cleaner Production**, v. 233, p. 946–953, 1 out. 2019.

AMARAL, G. DO et al. **Guia ambiental da indústria de transformação e reciclagem de materiais plásticos**. 21. ed. São Paulo: CETESB: SINDIPLAST, 2011.

ANDERSEN, K. G. et al. The proximal origin of SARS-CoV-2. **Nature Medicine**, v. 26, n. 4, p. 450–452, 17 abr. 2020.

ARRÁEZ, F. J.; ARNAL, M. L.; MÜLLER, A. J. Thermal degradation of high-impact

polystyrene with pro-oxidant additives. **Polymer Bulletin**, v. 76, n. 3, p. 1489–1515, 24 mar. 2019.

ASTM. **D5033: Standard Guide for Development of ASTM Standards Relating to Recycling and Use of Recycled Plastics**. EUA. Annual Book of ASTM Standards. 2000.

ASTM. **D638-14 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics** ASTM International. West Conshohocken. ASTM International. 2014.

AZAMBUJA, W. **Limoneno - Óleos Essenciais | O Guia do Brasil**. Disponível em: <<https://www.oleosessenciais.org/limoneno/>>. Acesso em: 29 jun. 2019.

BARRA, G. PARTE 1: FUNDAMENTOS DE REOLOGIA DE MATERIAIS POLIMÉRICOS. In: **APOSTILA DE PROCESSOS 4**. Florianópolis: Notas de aula, 2008. p. 68.

BETANCOURT-GALINDO, R. et al. Encapsulation of Silver Nanoparticles in a Polystyrene Matrix by Miniemulsion Polymerization and Its Antimicrobial Activity. **ISRN Nanotechnology**, v. 2012, p. 1–5, 27 jun. 2012.

BOCA SANTA, R. A. A. et al. Microstructural evaluation of initial dissolution of aluminosilicate particles and formation of geopolymer material. **Particuology**, v. 41, p. 101–111, dez. 2018.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. 4th. ed. New York: Wiley, 1999.

BRASIL. **Lei 12.305: Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, Brasil. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>

BRASIL. **SINIR - Sistema Nacional de Informações sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos - SINIR - Sistema Nacional de Informações sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos**. Disponível em: <<http://www.sinir.gov.br/component/content/article/63-logistica-reversa/130-acordo-setorial-para-implementacao-de-sistema-de-logistica-reversa-de-embalagens-em-geral>>. Acesso em: 4 jul. 2019.

CALDERONI, S. **Os Bilhões Perdidos no Lixo**. 3ª ed. São Paulo, Brazil: Humanitas, 1999.

CANEVAROLO. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1ª ed. São Paulo: Artliber, 2004.

CANEVAROLO. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber,

2007.

CELLA, R. F. **Reciclagem de espumas semi-rígidas de poliestireno pela dissolução em terpenos e secagem em secador de tambor**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

CELLA, R. F. et al. **REOLOGIA DE SOLUÇÕES DE ESPUMA SEMIRRÍGIDA DE POLIESTIRENO DISSOLVIDA EM D-LIMONENO**. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais...**São Paulo: Edgard Blücher, fev. 2015Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/17658>>

CELLA, R. F. **Avaliação da viabilidade técnica de processos de reciclagem de espuma semirrígida de poliestireno por meio da dissolução**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

CELLA, R. F. et al. Polystyrene recycling processes by dissolution in ethyl acetate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 18, p. 46208, 10 maio 2018.

CEMPRE. **CEMPRE Review 2019**. São Paulo: [s.n.].

CETESB. **Acetato de Etila**. Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ACETATO DE ETILA>. Acesso em: 20 ago. 2017.

CHATTOPADHYAY, J. et al. Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE (high density polyethylene), PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate)) and product analysis. **Energy**, v. 103, p. 513–521, 2016.

CHEN, S. C. et al. Rheological behavior of PS polymer melt under ultra high speed injection molding. **Polymer Testing**, v. 31, n. 7, p. 864–869, 2012.

CHRISAFIS, K. et al. Decomposition kinetic and mechanism of syndiotactic polystyrene nanocomposites with MWCNTs and nanodiamonds studied by TGA and Py-GC/MS. **Thermochimica Acta**, v. 583, p. 15–24, 2014.

CITADIN, D. G. **Produção e caracterização do poliestireno expansível a partir da reciclagem de embalagens de poliestireno extrusado pós-consumo**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

CLARÁ, R. A.; MARIGLIANO, A. C. G.; SÓLIMO, H. N. Density, Viscosity, and Refractive Index in the Range (283.15 to 353.15) K and Vapor Pressure of α -Pinene, *d*-Limonene, (\pm)-Linalool, and Citral Over the Pressure Range 1.0 kPa Atmospheric Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 3, p. 1087–1090, 12 mar. 2009.

COOPER, W. J.; KRASICKY, P. D.; RODRIGUEZ, F. Effects of molecular weight and plasticization on dissolution rates of thin polymer films. **Polymer**, v. 26, n. 7, p. 1069–1072, 1 jul. 1985.

COOPER, W. J.; KRASICKY, P. D.; RODRIGUEZ, F. Dissolution rates of poly(methyl methacrylate) films in mixed solvents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 31, n. 1, p. 65–73, jan. 1986.

COSTA, L. A. DA. **Síntese E Caracterização Do Poliestireno Expansível: Emprego Conjunto De Água E Pentano Como Agentes De Expansão**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

COSTANZO, S. et al. Shear and Extensional Rheology of Polystyrene Melts and Solutions with the Same Number of Entanglements. **Macromolecules**, v. 49, n. 10, p. 3925–3935, 24 maio 2016.

COULSON, J. M. et al. **Coulson and Richardson's Chemical Engineering Series**. 6th. ed. [s.l: s.n.].

CREUTZBERG, R.; FERRARI, M. J.; ENGELAGE, E. Análise de Custos no Descarte de Resíduos Sólidos : Estudo de Caso em uma Empresa do Ramo Metal Mecânica. **Anais do V SINGEP**, v. 5, p. 16, 2016.

CUNHA, F. R. et al. Influence of reaction operation conditions on the final properties of high impact polystyrene (hips). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 3, p. 575–587, set. 2013.

DE SOUZA JUNIOR, H. R. A. et al. Measuring the environmental performance of a circular system: Emergy and LCA approach on a recycle polystyrene system. **Science of the Total Environment**, v. 726, p. 138111, 2020.

FREITAS, C. A. et al. Comportamento Mecânico Do Poliestireno De Alto Impacto (Hips) Fotodegradado. **9 ° Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2007.

GARBELOTTO, P. **Solventes industriais: seleção, formulação, e aplicação**. 1ª ed. São Paulo: Blucher, 2007.

GARCÍA, M. T. et al. Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process. **Waste Management**, v. 29, n. 6, p. 1814–1818, 2009a.

GARCÍA, M. T. et al. Recycling extruded polystyrene by dissolution with suitable solvents. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 11, n. 1, p. 2–5, 12 jan. 2009b.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. 1–5, 19 jul. 2017.

GHARAGHEIZI, F.; SATTARI, M.; ANGAJI, M. T. Effect of calculation method on values of Hansen solubility parameters of polymers. **Polymer Bulletin**, v. 57, n. 3, p. 377–384, 2006.

GIL-JASSO, N. D. et al. Dissolution and recovery of waste expanded polystyrene using alternative essential oils. **Fuel**, v. 239, n. November 2018, p. 611–616, 2019.

GONÇALVES, O. H. et al. Synthesis of PS/PMMA core-shell structured particles by seeded suspension polymerization. **Macromolecules**, v. 41, n. 19, p. 6960–6964, 2008.

GRASSI, V. G.; FORTE, M. M. C.; DAL PIZZOL, M. F. Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto. **Polímeros**, v. 11, n. 3, p. 158–168, set. 2001.

GRIGORESCU, R. M. et al. Impact strength elastomer composites based on polystyrene components separated from waste electrical and electronic equipment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 48329, p. 48329, ago. 2019.

GU, L.; OZBAKKALOGLU, T. Use of recycled plastics in concrete: A critical review. **Waste Management**, v. 51, p. 19–42, 2016.

GUTIÉRREZ, C. et al. The Selective Dissolution Technique as Initial Step for Polystyrene Recycling. **Waste and Biomass Valorization**, v. 4, n. 1, p. 29–36, 7 mar. 2013.

HAINES, P. J. **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry (RSC Paperbacks)**. 1ª ed. Cambridge.: The Royal Society of Chemistry, 2002.

HANSEN, C. M. The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient. Their Importance in Surface Coating Formulation. **J. Paint Technology**, p. 104, 1967.

HANSEN, C. M. **Hansen solubility parameters: a user's handbook**. 2ª ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

HASHIM, S.; BROOKS, B. . Drop mixing in suspension polymerisation. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 17, p. 3703–3714, set. 2002.

HATTORI, K. et al. Dissolution of polystyrene into p-cymene and related substances in tree leaf oils. **Journal of Wood Science**, v. 56, n. 2, p. 169–171, 4 abr. 2010.

HOORNWEG, D.; BHADA-TATA, P. **What a waste: A Global Review of Solid Waste Management**. Washington: World Bank Group, 2013.

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, jan. 1987.

KAMPOURIS ET AL. A model process for the solvent recycling of polystyrene. **Polymer Engineering and Science**, v. 28, n. 8, p. 534–537, 1988.

KAZA, S. et al. **What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050**. Washington: The World Bank, 2018.

KLEIN, J. Shear, Friction, and Lubrication Forces Between Polymer-Bearing Surfaces. **Annual Review of Materials Science**, v. 26, n. 1, p. 581–612, ago. 1996.

KLODT, R.-D.; GOUGEON, B. Particle Foam Based on Expandable Polystyrene (EPS). In: **Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers**. 1^a ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2003. p. 163–201.

KONDYURIN, A. et al. Argon plasma immersion ion implantation of polystyrene films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 266, n. 7, p. 1074–1084, abr. 2008.

KUMAR, S.; SINGH, R. K. Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 659–667, 2011.

KUPTSOV, A. H.; ZHIZHIN, G. N. **Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers**. 1^a ed. Netherlands: Elsevier Science, 1998.

LARSON, R. G.; DESAI, P. S. Modeling the Rheology of Polymer Melts and Solutions. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 47, n. 1, p. 47–65, 3 jan. 2015.

LEAL, G. P.; ASUA, J. M. Evolution of the morphology of HIPS particles. **Polymer**, v. 50, n. 1, p. 68–76, 2 jan. 2009.

LENZI, M. K. et al. Semibatch Styrene Suspension Polymerization Processes. **J Appl Polym Sci**, v. 89, p. 3021–3038, 2003.

LÓPEZ, A. et al. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 62–71, 2011.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; ELISABETH, M. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. 1^a ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

LUCIANI, C. V et al. Reduction of Transients between Steady States in the Continuous Production of High-Impact Polystyrene. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 22, p. 8354–8367, out. 2005.

LUNA, C. B. B. et al. Efeito dos agentes de compatibilização SBS e SEBS-MA no desempenho de misturas de poliestireno/resíduo de borracha de SBR. **Revista Materia**, v. 21, n. 3, p. 632–646, 2016.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 166–179, 2007.

MACHADO, R. A. F. et al. Mathematical modeling of polystyrene particle size distribution produced by suspension polymerization. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 4–7, p. 395–407, dez. 2000.

MACHADO, R. A. F. et al. **Reciclagem de poliestireno expandido e estrutura da cadeia logística**. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros. **Anais...Águas de Lindóia: CBPol**, 2005

MAHARANA, T.; NEGI, Y. S.; MOHANTY, B. Review Article: Recycling of Polystyrene. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 46, n. 7, p. 729–736, 2007.

MANGALARA, S. C. H.; VARUGHESE, S. Green recycling approach to obtain nano- and microparticles from expanded polystyrene waste. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 11, p. 6095–6100, 2016.

MANJKOW, J. et al. Influence of Processing and Molecular Parameters on the Dissolution Rate of Poly-(Methyl Methacrylate) Thin Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 134, n. 8, p. 2003, 1987.

MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. 1ª ed. New York: Oxford University Press, 1999.

MASCIOLI, C. M. **Otimização do processo de polimerização do estireno: a distribuição de tamanho das partículas do poliestireno**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

MASOOD, M. T. et al. Superhydrophobic high impact polystyrene (HIPS) nanocomposites with wear abrasion resistance. **Chemical Engineering Journal**, v. 322, p. 10–21, ago. 2017.

MELO, C. K. et al. In Situ Incorporation of Recycled Polystyrene in Styrene Suspension Polymerizations. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 8, n. 1, p. 46–60, 2014.

METALQUIM. **Manual de Operação do Secador de Tambor**. São Paulo: [s.n.].

MILANEZ, B.; MASSUKADO, L. M. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos**. Brasília: IPEA, 2012.

MILLER-CHOU, B. A.; KOENIG, J. L. A review of polymer dissolution. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 8, p. 1223–1270, 2003.

MOOSTE, M. et al. Electrocatalysts for oxygen reduction reaction based on electrospun polyacrylonitrile, styrene–acrylonitrile copolymer and carbon nanotube composite fibres. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 17, p. 11618–11634, 5 set. 2019.

MUMBACH, G. D. **Avaliação do Processo de Recuperação de Resíduos Poliméricos Provenientes da Reciclagem Pós-Consumo de Celulose e Papel**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

MUMBACH, G. D. et al. Dissolution of adhesive resins present in plastic waste to recover polyolefin by sink-float separation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 243, p. 453–462, ago. 2019a.

MUMBACH, G. D. et al. Thermal investigation of plastic solid waste pyrolysis via the deconvolution technique using the asymmetric double sigmoidal function: Determination of the kinetic triplet, thermodynamic parameters, thermal lifetime and pyrolytic oil composition for clean. **Energy Conversion and Management**, v. 200, n. July, p. 112031, nov. 2019b.

MUMBACH, G. D.; BOLZAN, A.; MACHADO, R. A. F. A closed-loop process design for recycling expanded polystyrene waste by dissolution and polymerization. **Polymer**, v. 209, p. 122940, nov. 2020.

NEVES, C. H. et al. Influence of experimental conditions on the incorporation of water droplets in polystyrene. **Polímeros**, v. 19, n. 4, p. 292–296, 2010.

NISAR, J. et al. Fuel production from waste polystyrene via pyrolysis: Kinetics and products distribution. **Waste Management**, v. 88, p. 236–247, 2019.

NOGUCHI, T. et al. A new recycling system for expanded polystyrene using a natural solvent. Part 2. Development of a prototype production system. **Packag. Technol. Sci.**, v. 11, n. 1, p. 29–37, 1998.

NOGUEIRA, A. L. et al. Influence of semi-batch operations on morphological properties of polystyrene made in suspension polymerization. **Procedia Engineering**, v. 42, n. August, p. 1045–1052, 2012.

NYQUIST, R. A. et al. Comparison of the Vibrational Spectra and Assignments for α - Syndiotactic, β -Syndiotactic, Isotactic, and Atactic Polystyrene and Toluene. **Applied Spectroscopy**, v. 46, n. 6, p. 981–987, jun. 1992.

OLIVEIRA, P. F. **Reciclagem De Embalagens De Alimentos Produzidas A Partir De Poliestireno Extrusado Pós-Consumo**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

OUANO, A. C.; CAROTHERS, J. A. Dissolution dynamics of some polymers: Solvent-polymer boundaries. **Polymer Engineering and Science**, v. 20, n. 2, p. 160–166, jan. 1980.

PAPASPYRIDES, C. D.; POULAKIS, J. G.; VARELIDES, P. C. A model recycling process for low density polyethylene. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 12, n. 3–4, p. 177–184, 1994.

PIRES, T.; RIBEIRO, M. G.; MACHADO, A. Extração Do R-(+)-Limoneno A Partir Das Cascas De Laranja: Avaliação E Otimização Da Verdura Dos Processos De Extração Tradicionais. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 355–365, 2017.

PLASTICSEUROPE. **An analysis of European plastics production, demand and waste**

data. Bruxelas: PlasticsEurope, 2015.

PLASTICSEUROPE. **An analysis of European plastics production, demand and waste data.** Bruxelas: PlasticsEurope, 2018.

PLASTIVIDA. **PS, XPS e EPS para contato com alimentos.** São Paulo: [s.n.].

PRADO, A. C. **Reciclagem de Embalagens de Poliestireno Expansível Pós-Consumo com Adição de Retardantes de Chama in-Situ.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

PSCL. **Tacticity.** Disponível em: <<https://pslc.ws/macrog/tact.htm>>. Acesso em: 5 jul. 2019.

PUBCHEM. **Styrene.** Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 13 nov. 2019.

RAJEEV, A. et al. Conversion of expanded polystyrene waste to nanoparticles via nanoprecipitation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 4, p. 1–8, 2016.

READ, E. et al. Low temperature RAFT/MADIX gel polymerisation: access to controlled ultra-high molar mass polyacrylamides. **Polymer Chemistry**, v. 5, n. 7, p. 2202, 2014.

RIBEIRO, V. F.; DOMINGUES JR., N. S.; RIEGEL, I. C. Estudo da recuperação das propriedades de poliestireno de alto impacto (HIPS) através da incorporação de borracha termoplástica tipo estireno-butadieno-estireno (SBS). **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 186–192, 10 abr. 2012.

ROCHA, T. C. J.; SOARES, B. G.; COUTINHO, F. M. B. Principais copolímeros elastoméricos à base de butadieno utilizados na indústria automobilística. **Polímeros**, v. 17, n. 4, p. 299–307, dez. 2007.

ROVERE, J. et al. Caracterização morfológica do poliestireno de alto impacto (HIPS). **Polímeros**, v. 18, n. 1, p. 12–19, mar. 2008.

SALEEM, J.; ADIL RIAZ, M.; GORDON, M. Oil sorbents from plastic wastes and polymers: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 341, p. 424–437, nov. 2018.

SALEH, T. A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 17, p. 7746–7751, 15 jun. 2011.

SALTOS, P. et al. Reciclaje de Poliestireno Expandido por el Método de Disolución Precipitación. **Revista Politecnica**, v. 36, n. 2, 2015.

SANTIAGO, L. M. et al. Polystyrene based sub-micron scintillating particles produced by supercritical anti-solvent precipitation. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 103, p. 18–27,

2015.

SANTOS, J. C. et al. Comparison of techniques for the determination of conversion during suspension polymerization reactions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 2, p. 399–407, 2008.

SARMIENTO, A. M. et al. Expanded Polystyrene (EPS) and Waste Cooking Oil (WCO): From Urban Wastes to Potential Material of Construction. **Waste and Biomass Valorization**, v. 7, n. 5, p. 1245–1254, 29 out. 2016.

SCHEIRS, J.; PRIDDY, D. **Modern styrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers**. John Wiley ed. [s.l: s.n.].

SCHLISCHTING, R. **Influência da adição de Poliestireno no processo de polimerização do Estireno em Suspensão**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

SCHMIDT, P. N. S. et al. Flexural test on recycled polystyrene. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 930–935, 2011.

SHADANGI, K. P.; MOHANTY, K. Co-pyrolysis of Karanja and Niger seeds with waste polystyrene to produce liquid fuel. **FUEL**, v. 153, p. 492–498, 2015.

SHIN, C.; CHASE, G. G. Nanofibers from recycle waste expanded polystyrene using natural solvent. **Polymer Bulletin**, v. 55, n. 3, p. 209–215, 2005.

SIGMA-ALDRICH. **Product Directory Home | Sigma-Aldrich**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html>>. Acesso em: 31 out. 2019.

SILVA, M. A. DA et al. Uso de óleo de aroeira-vermelha sobre o desempenho e a morfometria intestinal de frangos de corte. **Ciência Rural**, v. 40, n. 10, p. 2151–2156, 8 out. 2010.

SOGANCIOGLU, M.; YEL, E.; AHMETLI, G. Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis chars. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 369–381, 2017.

SONY. **Orange R-net: Sony High-quality Foamed Polystyrene Recycling System**. Tokyo, Japan: [s.n.].

SPINACE, M. A. DA S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova [online]**, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.

TAREQ, M. S. et al. Additive manufacturing and the COVID-19 challenges: An in-depth study. **Journal of Manufacturing Systems**, jan. 2021.

TOGNATO DE OLIVEIRA, C.; MENDES LUNA, M. M.; CAMPOS, L. M. S. Understanding the Brazilian expanded polystyrene supply chain and its reverse logistics towards circular economy. **Journal of Cleaner Production**, 2 jul. 2019.

TOYO. **Styrenics Resin (GPPS, HIPS, SAN, ABS) | Toyo Engineering Corporation**. Disponível em: <<https://www.toyo-eng.com/jp/en/products/petrochemical/ps/>>. Acesso em: 1 out. 2019.

VAN DER HARST, E.; POTTING, J.; KROEZE, C. Comparison of different methods to include recycling in LCAs of aluminium cans and disposable polystyrene cups. **Waste Management**, v. 48, p. 565–583, 2016.

VAZQUEZ, Y. V.; BARBOSA, S. E. Process Window for Direct Recycling of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene and High-Impact Polystyrene from Electrical and Electronic Equipment Waste. **Waste Management**, v. 59, p. 403–408, 1 jan. 2017.

WANG, F. et al. Synthesis and properties of in-situ bulk high impact polystyrene toughened by high cis-1,4 polybutadiene. **Polymers**, v. 11, n. 5, 2019.

WEYDERT, M.; THIELEN, G.; HALASA, A. **Pneumatic tire having a component containing high trans styrene-butadiene rubber**. **United States Patent**. EUA, 2005. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US6889737B2/en>>. Acesso em: 29 jun. 2019

WINGSTRAND, S. L. et al. Linear and Nonlinear Universality in the Rheology of Polymer Melts and Solutions. **Physical Review Letters**, v. 115, n. 7, p. 1–5, 2015.

WONG, C.-M. et al. Effect of Low Density Polyethylene on Polystyrene Foam. **Journal of Cellular Plastics**, v. 42, n. 2, p. 153–163, 27 mar. 2006.

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, n. 1, p. 235–243, 3 jul. 2015.

WU, H.-D. et al. Novel determination of the crystallinity of syndiotactic polystyrene using FTIR spectrum. **Polymer**, v. 42, n. 10, p. 4719–4725, 1 maio 2001.