

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

LUDMILA MANZAN

**RECICLAGEM DO POLIESTIRENO EXPANDIDO COM USO DE SOLVENTES
SUSTENTÁVEIS**

São Paulo

2021

LUDMILA MANZAN

**RECICLAGEM DO POLIESTIRENO EXPANDIDO COM USO DE SOLVENTES
SUSTENTÁVEIS**

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hélio Wiebeck

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação-na-publicação

Manzan, Ludmila

RECICLAGEM DO POLIESTIRENO EXPANDIDO COM USO DE
SOLVENTES SUSTENTÁVEIS / L. Manzan -- São Paulo, 2021.
68 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Reciclagem 2.Poliestireno Expandido 3.Solventes 4.Dissolução
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, pai, irmão e toda a família por sempre terem me apoiado e feito de tudo possível para que eu tivesse as melhores experiências e oportunidades.

Agradeço à Associação Atlética Acadêmica Politécnica e a todas as pessoas que fazem parte dela por terem me ensinado tanto e me proporcionado vários dos melhores momentos da minha vida.

Agradeço aos grandes amigos que fiz durante os anos de Escola Politécnica, que tanto me apoiaram e estiveram ao meu lado, deixando os dias mais leves e felizes. Em especial aos meus amigos de curso, sem vocês tudo teria sido muito mais difícil.

Agradeço aos professores e funcionários da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo por todo o carinho e contribuição para a minha formação acadêmica e desenvolvimento.

Agradeço ao Professor Dr. Hélio Wiebeck por todo o empenho para o ensino durante a minha graduação e auxílio durante a orientação deste Trabalho de Conclusão de Curso.

Me torno engenheira com a certeza de que tive as melhores pessoas ao meu lado.

RESUMO

Considerando o volume de EPS produzido, utilizado e descartado anualmente, somado às centenas de anos que este material demora para se degradar naturalmente, é de extrema importância que as suas taxas de reciclagem sustentável aumentem. Por conta disso, no presente trabalho foi feito um levantamento da literatura disponível sobre métodos de dissolução alternativos que sejam econômica, técnica e ambientalmente viáveis. Os estudos apresentam métodos e materiais resultantes diferentes: dissolução do EPS com solventes naturais para obtenção de PS reciclado; dissolução de EPS em ciclo fechado obtendo-se PS com características adequadas para reexpansão; dissolução de EPS e formação de nanopartículas de PS; e dissolução de EPS para utilização como base em tinta impermeável. Os resultados dos estudos foram promissores, entretanto ainda possuem algumas limitações, sendo necessários estudos futuros a fim de se obter técnicas industrialmente viáveis que tornem a reciclagem do EPS mais difundida e atrativa.

Palavras-Chave: Poliestireno Expandido (EPS), Reciclagem, Dissolução, Solvente, Sustentável

ABSTRACT

Considering the volume of EPS produced, used and discarded annually, added to the hundreds of years that this material takes to degrade naturally, it is extremely important that its sustainable recycling rates increase. Because of this, in the present work a survey of the available literature on alternative dissolution methods that are economically, technically and environmentally viable was carried out. The studies present different methods and resulting materials: EPS dissolution with natural solvents to obtain recycled PS; dissolution of EPS in a closed cycle, obtaining PS with adequate characteristics for re-expansion; EPS dissolution and PS nanoparticles formation; and EPS dissolution for use as a base in waterproof paint. The results of the studies were promising, however they still have some limitations, and future studies are needed in order to obtain industrially viable techniques that make EPS recycling more widespread and attractive.

Keywords: Expanded Polystyrene (EPS), Recycling, Dissolution, Solvent, Sustainable

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais resinas consumidas no Brasil em 2019.	13
Figura 2 – Reação de polimerização do estireno, resultando no poliestireno.	14
Figura 3 – Cabide feito de GPPS.	17
Figura 4 - Placas de EPS.	18
Figura 5 - Exemplo de aplicação de XPS.	19
Figura 6 - Exemplo de embalagem feita de OPS.	21
Figura 7 – Exemplo de Aplicação do HIPS.	22
Figura 8 – Exemplo de Aplicação do ABS.	23
Figura 9 - Participação de Mercado Global de EPS por aplicação (2020).	24
Figura 10 – Fórmula estrutural do d-limoneno e l-limoneno.	34
Figura 11 – EPS sendo dissolvido por d-limoneno.	35
Figura 12 - Tempo de dissolução completa do EPS a temperatura ambiente.	35
Figura 13 - Tempo de Dissolução para cada solvente estudado.	39
Figura 14 - Análise Termogravimétrica do EPS e das amostras dissolvidas com cada um dos solventes.	40
Figura 15 - Valores de peso molecular para o resíduo de EPS e o PS reciclado.	43
Figura 16 - Análise dos módulos de perda e armazenamento do resíduo de EPS e do PS reciclado.	43
Figura 17 - Análise Termogravimétrica para o resíduo de EPS e o PS reciclado.	44
Figura 18 - Esquema do procedimento para dissolução do EPS e nanoprecipitação.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do PS.	15
Tabela 2 – Propriedades Mecânicas do GPPS.	16
Tabela 3 – Propriedades Físico Químicas do EPS e do XPS.	20
Tabela 4 – Propriedades Mecânicas do HIPS.	22
Tabela 5 - Comparaçao qualitativa entre os métodos de reduçao de volume do EPS.	32
Tabela 6 - Composiçao dos óleos de eucalipto e <i>Abies sachalinensis</i>	37
Tabela 7 - Energia de Ativaçao e Massa Molecular.	41
Tabela 8 - Comparaçao de resultados das tecnicas descritas para obtençao de nanopartículas de PS.	56

LISTA DE ABREVIAÇÕES

Abiquim	Associação Brasileira da Indústria Química
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno
CAN	Consumo Aparente Nacional
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria de Varredura Diferencial
E'	Módulo de Armazenamento
E''	Módulo de Perda
EPS	Poliestireno Expandido
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GPPS	Poliestireno de propósito Geral
HIPS	Poliestireno de Alto Impacto
OPS	Poliestireno Biorientado
PS	Poliestireno
Tg	Temperatura de Transição Vítreia
VOC	Composto Orgânico Volátil
XPS	Poliestireno Espumado Extrudado

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	12
REVISÃO DE LITERATURA	13
1. O Poliestireno	13
1.1. Poliestireno de Propósito Geral (GPPS).....	16
1.2. Poliestireno Expandido (EPS)	17
1.3. Poliestireno Espumado Extrudado (XPS).....	18
1.3.1. Diferenças entre o Poliestireno Expandido (EPS) e o Espumado Extrudado (XPS)	19
1.4. Poliestireno Biorientado (OPS).....	20
1.5. Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)	21
1.6. Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS).....	22
2. O Mercado De Poliestireno Expandido	23
3. Aspectos Ambientais Do Poliestireno Expandido	25
4. Reciclagem do Poliestireno Expandido	25
4.1. Panorama Atual da Reciclagem	25
4.2. Processos de Reciclagem do EPS	27
4.2.1. Métodos de Redução do EPS Pós Consumo.....	28
4.2.1.1. Compactação Térmica.....	28
4.2.1.2. Compactação via uso de infravermelho distante (FIR)	29
4.2.1.3. Compactação Mecânica	29
4.2.1.4. Compactação com uso de solventes derivados do petróleo	31
4.2.1.5. Compactação com solventes naturais	31
5. Reciclagem de EPS por Dissolução com Solventes Sustentáveis	33
5.1. Dissolução com Limoneno e Óleos Essenciais	33
5.2. Dissolução Em Circuito Fechado	42
5.3. Obtenção de Nanopartículas de PS a partir da Dissolução dos Resíduos de EPS	45
5.4. Obtenção de Materiais Reciclados com Maior Valor Agregado	48
DISCUSSÃO	51
1. Estado Atual da Reciclagem do EPS.....	51
2. Métodos de Dissolução	52

2.1. Vantagens e Desvantagens de cada Método.....	57
2.1.1. Método de Dissolução com Solventes Alternativos para Obtenção de PS Reciclado	57
2.1.2. Método de Reciclagem com Dissolução em Ciclo Fechado.....	57
2.1.3. Método de Obtenção de Nanopartículas de PS	58
2.1.4. Método de Obtenção de Tinta Impermeável	58
3. Limitações Gerais	58
CONCLUSÕES	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

INTRODUÇÃO

A reciclagem de polímeros é um tema extremamente atual e importante. Isto porque, devido à utilização diária destes materiais, somada ao fato de demorarem muitos anos para serem degradados na natureza e, por vezes serem descartados incorretamente, grande parte dos plásticos acaba virando poluente e afetando o meio ambiente, principalmente a fauna.

O poliestireno, especificamente, é um polímero com vasta gama de variedades, sendo uma das mais conhecidas, o Poliestireno Expandido (EPS), popularmente conhecido como Isopor®. Este é um material 100% reciclável, entretanto, sua taxa de reciclagem ainda é baixa. Isto ocorre devido ao seu alto volume, atrelado ao baixo peso, o que torna a reciclagem deste material, do ponto de vista econômico, pouco atraente e, muitas vezes, inviável.

As maiores fabricantes de EPS do Brasil, como a Knauf e a Termotécnica possuem pontos de coleta seletiva para este material. Entretanto, estes pontos ainda são muito restritos e não satisfazem a demanda, uma vez que grande parte dos pontos de coleta seletiva comuns não recebem o material.

A parte mais importante do processo de reciclagem deste material é a etapa de compactação, que facilita seu transporte e manuseio. Esta pode ser feita de diversas formas. As mais utilizadas atualmente são a compactação mecânica, a térmica e a por meio de dissolução.

O objetivo deste trabalho é levantar a literatura existente sobre as possibilidades de processos alternativos e sustentáveis para a reciclagem de EPS por dissolução. Este tema foi escolhido porque as compactações mecânica e térmica são relativamente simples, porém resultam em materiais com qualidade inferior à do polímero original. Já a compactação por dissolução, pode ser realizada de diversas formas e possibilita a obtenção de produtos diferentes. Entretanto, os solventes mais utilizados atualmente são derivados de petróleo e tóxicos. Por conta disso, é muito importante encontrar alternativas viáveis para estes solventes do ponto de vista técnico, ambiental e econômico. Neste tema, os estudos ainda são recentes, com ampla oportunidade de aprofundamento, porém já indicam resultados promissores.

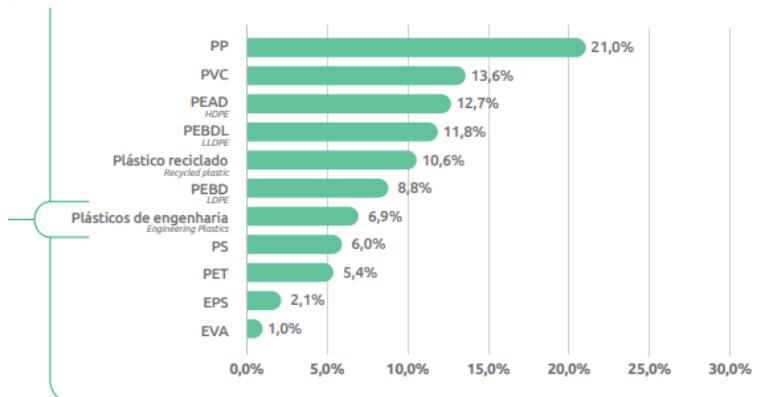
Comparados com outros métodos, apresentam a vantagem de, em sua maioria, permitirem a reutilização dos solventes, além de emitirem menos CO₂ e orgânicos voláteis.

REVISÃO DE LITERATURA

1. O Poliestireno

Atualmente, o poliestireno (PS) é um dos termoplásticos mais comercializados (Figura 1), principalmente pelo seu baixo custo e diversas aplicações possíveis (OLIVEIRA, 2006; ULRICH, 1982). A primeira produção comercial do Poliestireno ocorreu em 1930, na Alemanha, chegando aos EUA apenas em 1938, com a empresa norte americana Dow.

Figura 1 – Principais resinas consumidas no Brasil em 2019.



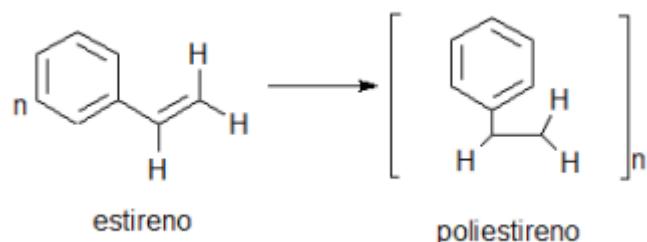
Fonte: ABIPLAST - Perfil 2019.

Este polímero é produzido a partir de um processo de preparação do monômero de estireno, seguido de polimerização. O monômero de estireno comercial é obtido através de uma reação entre etileno e benzeno (derivados de petróleo), que resulta em etilbenzeno (INNOVA). Este etilbenzeno é desidrogenado na presença de vapor d'água e um catalisador com base de óxido de ferro e, então, forma-se o estireno (BRYDSON, 1995; WÜNSCH, 2000). A polimerização do estireno é, na maioria das vezes feita por dois tipos de processos, a polimerização em massa ou em suspensão.

A polimerização em massa contínua é o processo mais moderno e simples, sendo o mais utilizado entre os maiores fabricantes de PS. Este processo pode ser realizado a altas vazões e resulta em um produto extremamente puro, transparente e isolante, mesmo estando na presença de alta umidade.

Já o processo de polimerização em suspensão é mais antigo e comumente utilizado em pequena escala (MONTENEGRO; SERFATY, 2002). O resultado é um material orgânico, hidrofóbico, apolar e amorfó (WIEBECK; HARADA, 2012; CANEVAROLO, 2006; JIANG et al, 2019; MONTENEGRO et al, 1997; WÜNSCH, 2000). Na Figura 2 é mostrada a reação de polimerização do PS.

Figura 2 – Reação de polimerização do estireno, resultando no poliestireno.



Fonte: MALERE, 2011.

O poliestireno pode ser utilizado na fabricação de utensílios domésticos, na construção civil, para embalagens de alimentos e fármacos, para proteção de equipamentos frágeis, como isolante térmico, entre outros (OLIVEIRA, 2006; GARCIA et al, 2009b; ULRICH, 1982).

Existem diversas variações do poliestireno: poliestireno de propósito geral (GPPS); poliestireno expandido (EPS); poliestireno espumado extrudado (XPS); poliestireno orientado (OPS); poliestireno de alto impacto (HIPS); e o copolímero acrilonitrila butadieno estireno (ABS) (WINTERLING; SONNTAG, 2011; OLIVEIRA 2006; ULRICH, 1982). Na Tabela 1, estão listadas as principais características do PS.

Tabela 1 – Propriedades do PS.

Propriedade	Referência	Valor
Massa Específica	I	1,040 – 1,065 kg/m ³
Temperatura de Transição Vítreia	I, II	80 – 100 °C
Temperatura de Fusão	I	240 °C
Temperatura de Auto Ignição	III	490 °C
Calor Específico (Cp)		
0°C	I	1,185 – 1,139 kJ/kgK
50°C	I	1,256 – 1,394 kJ/kgK
100°C	I	1,838 kJ/kgK
Calor de Combustão	I	-4,33 . 10 ⁻³ kJ/mol
Calor de Fusão	I	8,37 +- 0,08 kJ/mol
Condutividade Térmica		
0°C	I	0,105 W/mK
50°C	I	0,116 W/mK
100°C	I	0,128 W/mK

Fonte:

I – BRANDRUP; IMMERMUT; GRULKE, 1999

II – FRIED, 1995

III – WILKS, 2001

1.1. Poliestireno de Propósito Geral (GPPS)

O Poliestireno de Propósito Geral (GPPS, em inglês General Purpose Polystyrene) também é conhecido como Estireno Homopolímero. Esta variação do PS é um homopolímero amorfó e incolor e é vendida na forma de grânulos.

Suas principais características são a alta rigidez e boas propriedades ópticas (transparência, alto brilho e fácil coloração por meio de adição de agentes corantes). Entretanto, possui baixa resistência ao impacto, fraturando facilmente (OLIVEIRA, 2006).

Dentre as principais aplicações, pode-se citar as embalagens para a indústria alimentícia, copos descartáveis e caixas para CDs. Para determinados usos, é possível adicionar plastificantes ao GPPS a fim de aumentar a elasticidade do polímero, facilitando o seu processamento (WORZAKOWSKA, 2015). Suas propriedades mecânicas estão descritas na Tabela 2, além de um exemplo de produto confeccionado com GPPS na Figura 3.

Tabela 2 – Propriedades Mecânicas do GPPS.

Resistência à Tração	40 Mpa
Elongação de Ruptura	1 – 2,5%
Módulo de Elasticidade	3,5 GPa
Resistência à Flexão	62 – 76 MPa
Resistência ao Impacto Izod	13 – 18,5 J/m
Ponto de Amolecimento Vicat	100°C
Dureza Shore D	82

Fonte: BARTOLOMEI, 2020

Figura 3 – Cabide feito de GPPS.



Fonte: ABIPLAST

1.2. Poliestireno Expandido (EPS)

O Poliestireno Expandido é o material conhecido no Brasil como Isopor® (nome da marca registrada da Knauf Isopor Ltda). Este tipo de poliestireno passa por uma incorporação de gases durante a sua fabricação, resultando em uma espuma rígida e com baixa densidade, composta por aproximadamente 98% de ar e 2% de poliestireno em massa (SCHMIDT *et al.*, 2011).

A produção do EPS é feita a partir da polimerização do estireno em suspensão, formando pequenas esferas com um hidrocarboneto com baixo ponto de ebulição (o pentano, por exemplo) (KLODT; GOUGEON, 2003; WILKS, 2001). Durante o processamento, essas pequenas esferas passam por etapas de aquecimento, nas quais o gás faz com elas se expandam.

Por conta de sua boa propriedade de isolamento térmico, resiliência e alta resistência à compressão, o EPS é possui uma vasta gama de aplicações: embalagens de alimentos e fármacos, proteção de equipamentos frágeis e sensíveis, agricultura, isolamento térmico, concreto leve, entre outros. Outra vantagem do material é a sua facilidade de moldagem em diversos formatos, podendo ser facilmente aplicado em embalagens que necessitem de um amortecedor de impacto.

Figura 4 - Placas de EPS



Fonte: Mundo Isopor

1.3. Poliestireno Espumado Extrudado (XPS)

O Poliestireno Espumado Extrudado (XPS), também conhecido como espuma de poliestireno, é muito utilizado na indústria alimentícia. Sua produção é feita a partir da incorporação de um hidrocarboneto halogenado, que atua como agente de expansão no processo de extrusão do poliestireno (KLODT; GOUGEON, 2003; WILKS, 2001). Estes agentes de expansão utilizados são, no geral, hidrocarbonetos alifáticos, dióxido de carbono ou uma blenda destes dois agentes. Além disso, podem ser empregados o isobutano, o pentano, uma mistura de ácido cítrico e bicarbonato de sódio ou di-azocarbonoamida.

O XPS possui baixa densidade, baixa absorção de água, estrutura orientada, baixo custo e é facilmente termoformado. Estas características, fazem com que este material seja muito aplicado em embalagens termoformadas, como bandejas de carne, caixas de ovos, alimentos pré prontos, embalagens para marmitas e copos térmicos descartáveis (WELSCH, 2003). Além disso, pode ser utilizado também como isolante térmico na construção civil. Comparando com o poliestireno expandido (EPS), o XPS tem maior massa específica, maior resistência à compressão perpendicular sem perda na elasticidade e menor absorção de água (WINTERLING, SONNTAG, 2011).

Figura 5 - Exemplo de aplicação de XPS.



Fonte: Mundo Isopor

1.3.1. Diferenças entre o Poliestireno Expandido (EPS) e o Espumado Extrudado (XPS)

É comum as pessoas acharem que o EPS e o XPS são o mesmo material, porém existem diferenças importantes entre eles. O processo de produção dos dois materiais é distinto, o que faz com que o grau de coesão das partículas de cada um mude, resultando em materiais com permeabilidades diferentes.

O EPS é produzido a partir de pequenos grânulos poliméricos que passam por expansão a alta temperatura. No produto final é possível observar as esferas unidas por toda a sua extensão. É um material permeável e amplamente utilizado em papelarias, para maquetes escolares e em caixas térmicas.

Já o XPS é produzido por gases expansores que atuam durante a extrusão, resultando em um material com aparência uniforme, sem grânulos aparentes. Por conta dessa uniformidade, suas células são bem fechadas, tornando o material impermeável e muito utilizado em embalagens de alimentos.

As características comuns entre estes dois materiais são: leveza, isolamento térmico e ampla utilização em embalagens e na construção civil (ISOTERM). Na Tabela 3, pode-se comparar as propriedades físico químicas dos dois materiais.

Tabela 3 – Propriedades Físico Químicas do EPS e do XPS.

Propriedade	EPS	XPS
Condutividade Térmica [W/(mk)]	0,031 - 0,045	0,035 - 0,045
Densidade (kg/m ³)	10 - 35	25 - 45
Resistência à compressão em 10% de deformação (MPa)	0,07 - 0,26	0,15 - 0,70
Capacidade Térmica [J/(kg K)]	1500	1500
Resistência à difusão do vapor de água	20 - 100	80 - 200

Fonte: Adaptado de WINTERLING; SONNTAG, 2011.

1.4. Poliestireno Biorientado (OPS)

O poliestireno biorientado é uma variante do poliestireno fabricada a partir do GPPS. Geralmente, é utilizado para embalar alimentos, em bandejas termoformadas, tampas e caixas. Este material é altamente transparente, apresenta custo relativamente baixo e é facilmente processado, sendo que, em alguns casos, seu uso é mais vantajoso economicamente do que outros materiais de embalagem similares, como o PVC, o PP e o poliéster amorfó (APET) (OLIVEIRA, 2006; WELSCH, 2003).

Figura 6 - Exemplo de embalagem feita de OPS.



Fonte: MEIWA SUSTENTABILIDADE

1.5. Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)

O poliestireno de alto impacto é um copolímero feito pela polimerização de estireno com o elastômero poli(butadieno) a fim de melhorar suas propriedades mecânicas, principalmente a estabilidade dimensional e a resistência ao impacto. É formado um sistema de duas fases por conta da imiscibilidade do poliestireno e do polibutadieno, normalmente com 70% de estireno e 30% de butadieno, sendo que o estireno forma a fase contínua, enquanto o butadieno, a fase dispersa.

O material resultante apresenta uma resistência ao impacto cerca de 7 vezes maior do que a do poliestireno puro, assim, alguns tipos de HIPS competem com plásticos de engenharia como, por exemplo, o ABS (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno) (MONTENEGRO; SERFATY, 2002). Além disso, comparado ao PS puro, o material fica mais resistente a solventes orgânicos, óleos e graxas. Também existe a possibilidade de moldar o PS junto com o HIPS em diversas proporções, influenciando diretamente as propriedades do material resultante (WILKS, 2001).

A grande desvantagem do HIPS é que a fase borrachosa causa perda de dureza, redução de aproximadamente 50% na resistência à tração, redução da Tg e da estabilidade térmica e aumento da degradação pela exposição à radiação UV (CANEVAROLO, 2006; MONTENEGRO; WÜNSCH, 2000; BRYDSON, 1995). As principais propriedades mecânicas do HIPS estão mostradas na Tabela 4, assim como um exemplo de aplicação do HIPS na Figura 6.

Tabela 4 – Propriedades Mecânicas do HIPS.

Resistência à Tração	17 MPa
Módulo de Elasticidade	175 GPa
Resistência ao Impacto Izod	240 J/m
Ponto de Amolecimento Vicat	94°C

Fonte: BARTOLOMEI, 2020

Figura 7 – Exemplo de Aplicação do HIPS.



Fonte: ABIPLAST

1.6. Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS)

O ABS é um copolímero de grânulos opacos e amarelados que apresenta alta resistência ao impacto (mesmo a baixas temperaturas), rigidez suficiente e boa resistência a calor e a produtos químicos. Além disso, pode-se moldar produtos com alta estabilidade dimensional e boa qualidade a partir de um processamento simples. Analisando essas propriedades uma a uma, elas podem ser melhores em outros termoplásticos, entretanto, o ABS apresenta-se como uma boa combinação entre elas. Este material possui uma boa relação custo-desempenho e é muito empregado em equipamentos eletrônicos, refrigeradores, brinquedos, artigos esportivos, na indústria automotiva e em impressoras 3D (WILKS, 2001; ULRICH, 1982). Tanto o ABS, quanto o HIPS são também bastante utilizados na fabricação de bandejas termoformadas, embalagens de iogurte, potes e outras embalagens alimentícias (OLIVEIRA, 2006).

Figura 8 – Exemplo de Aplicação do ABS.



Fonte: UNIVASF, 2018

2. O Mercado De Poliestireno Expandido

Globalmente, o mercado de EPS foi avaliado em 9,5 bilhões de dólares em 2020, com taxa de crescimento anual estimada de 4,8% de 2021 a 2028 e destaque para a Ásia, que já possui grande participação do mercado e deve crescer ainda mais.

Em 2020, 46% do uso total de EPS no mundo foi aplicado na construção. E o crescimento nesse segmento é esperado principalmente por conta do aumento nas demandas de isolamento térmico e acústico na indústria a fim de reduzir o consumo de energia (GRAND VIEW RESEARCH, 2021). Com relação ao isolamento térmico, um material que vem ganhando força é o EPS com inclusão de partículas de grafite finamente distribuídas que refletem o calor radiante como pequenos espelhos. Isso faz com que a perda de calor seja menor, chegando a melhorar o isolamento em até 20% comparado com o EPS normal. Essas melhorias no isolamento promovem, não apenas a diminuição dos gastos com aquecimento, mas também diminuem o uso de ar condicionado. Por conta disso, espera-se que o mercado de isolantes comece a ganhar importância também em regiões mais quentes, não sendo limitado apenas às regiões frias do globo.

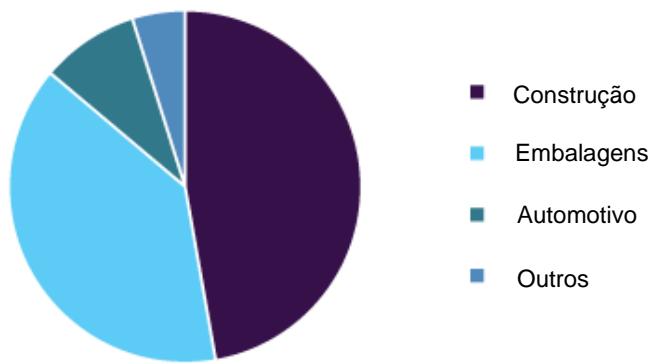
Espera-se também crescimento acelerado no segmento de embalagens, muito por conta do aumento das entregas e a necessidade de produtos embalados de forma que mantenham a qualidade. Graças às suas propriedades de absorção de impacto, resistência à umidade e isolamento térmico, as embalagens de EPS garantem mais frescor a produtos sensíveis e perecíveis. Até agora, estima-se que a pandemia do

Coronavírus não tenha impactado tanto a indústria de embalagens. Isso porque, apesar de a demanda por embalagens de alimentos e produtos de saúde ter aumentado, a demanda de embalagens nos segmentos de luxo, industriais e alguns transportadores entre empresas diminuiu por conta da desaceleração de alguns mercados (GRAND VIEW RESEARCH, 2021).

Outro segmento com crescimento esperado é o de aplicações automotivas, onde o EPS pode ser utilizado em apoios de cabeça e assentos e para-choques, por exemplo.

Na Figura 8, é possível ver a distribuição da representatividade de cada segmento para o mercado global de EPS em 2020.

Figura 9 - Participação de Mercado Global de EPS por aplicação (2020).



Fonte: Adaptado de GRAND VIEW RESEARCH, 2021

Entre as principais empresas que atuam globalmente no mercado de EPS, estão: BASF SE, Kaneka Corp., Total, NOVA Chemicals Corporate, Ravago e SABIC (GRAND VIEW RESEARCH, 2021).

Com relação ao Brasil, especificamente, em 2019 o Consumo Aparente Nacional (CAN), que é calculado como a soma da produção mais a importação, subtraindo-se a exportação, e a produção de EPS chegaram a um nível recorde de volume: 107 mil e 68,8 mil toneladas, respectivamente. Sendo que a participação de importação no CAN chegou a 36,6%. Em 2019, o EPS representou 2,1% das resinas consumidas no Brasil. E, de acordo com os registros históricos da Abiquim (Associação Brasileira da Indústria Química) de 1999 a 2019, o CAN cresceu a uma

taxa anual de 4,4%; a produção, a 5,1%; as importações a 3,5%; e as exportações, a 2,8%.

No Brasil, algumas das principais empresas atuantes no setor são a Knauf, a Termotécnica, a Innova e a Styropek.

3. Aspectos Ambientais Do Poliestireno Expandido

Até o começo da década de 90, utilizava-se CFC-11 (freon) como agente de expansão do EPS. Porém, desde que se descobriu que os hidrocarbonetos fluorados causam danos à camada de ozônio da atmosfera, o CFC-11 foi substituído por outros agentes de expansão, como o pentano. Além disso, há muita discussão sobre os impactos do uso das embalagens e descartáveis de EPS, principalmente por causa do descarte. As taxas de reciclagem deste material ainda são baixas quando comparadas ao consumo de EPS virgem, mesmo em países desenvolvidos, significando uma quantidade enorme de material que vai parar em aterros sanitários ou outros lugares de descarte. No Brasil, em 2015, 20% do volume ocupado nos aterros era de EPS (Santa Luzia, 2015). Por ser muito volumoso e demorar centenas de anos para se degradar na natureza (estima-se que 150 anos), isso torna-se um grande problema, mas também uma oportunidade de desenvolvimento.

Com relação à toxicidade do material, estudos comprovam que a resina é segura e que, nos mais de 50 anos de utilização do EPS em embalagens alimentícias, nunca houve relato de situação adversa à saúde por conta do material (MONTENEGRO; SERFATY, 2002).

4. Reciclagem do Poliestireno Expandido

4.1. Panorama Atual da Reciclagem

Apenas no Brasil, 215 mil toneladas de resíduos sólidos urbanos (SRU) são gerados por dia. Desses 215 mil toneladas, 13,5% são de plástico (ABIPLAST, 2018, 2016). Em 2015, cada brasileiro consumiu, aproximadamente, 35kg de plástico, e nos EUA e Japão, este valor chegou a 100kg por habitante (ABIPLAST, 2015).

A preocupação com o destino pós uso dos polímeros vem se tornando cada vez maior, tanto por conta dos problemas ambientais que eles podem causar, quanto pelo fato de que muitos dos polímeros são derivados do petróleo, um recurso finito. Sendo assim, o cuidado com a reciclagem torna-se muito relevante.

Em 2018, o total de empresas no setor de reciclagem de material plástico no Brasil chegou a 1073, com maior concentração nas regiões Sudeste e Sul. O número de empregos nesse setor, em 2019, atingiu a marca de 10656 trabalhadores (ABIPLAST, 2018).

Apesar de ser totalmente reciclável, o EPS, dentre os polímeros coletados e reciclados, possui uma grande desvantagem por conta da sua baixa densidade (baixa massa e alto volume). Portanto, este material torna-se difícil de coletar, armazenar e transportar. Muitas vezes, por exemplo, se o EPS estiver em partículas pequenas, é facilmente espalhado pelo vento, dificultando sua armazenagem.

Outro fator importante é o de que o preço do material virgem é baixo, muitas vezes fazendo com que a reciclagem não seja economicamente viável e atrativa.

O fato de apresentar baixa densidade, somado ao baixo valor agregado, faz com que muitos pontos de coleta ainda não aceitem o EPS e, consequentemente, parte da população acredite que o material não seja reciclável. Atualmente, a maioria das indústrias desse material possuem pontos de coleta em suas fábricas, mas estes locais ainda são muito restritos. Todos os pontos anteriormente descritos fazem com que os custos da reciclagem do EPS aumentem muito, tornando-a menos atrativa.

No Brasil, cerca de 34,5% de todo o EPS produzido é reciclado, o que equivale a mais de 13.570 toneladas (Knauf Isopor). Entretanto, mesmo com esta taxa, ainda há muito espaço para evolução da reciclagem deste tipo de material, principalmente para a reciclagem de resíduo sujo que, em sua maioria, acaba indo para os aterros.

O setor que mais utiliza o EPS reciclado é a construção civil, com 78% do consumo de EPS pós consumo reciclado (ABIPLAST, 2020). Outras aplicações podem ser na indústria de calçados, de móveis e de utilidades domésticas, como substituto da madeira, por exemplo. No ramo de embalagens alimentícias, entretanto, o material reciclado não pode ser utilizado.

4.2. Processos de Reciclagem do EPS

Como visto anteriormente, estima-se que a utilização do EPS vai continuar aumentando, o que, consequentemente, implica em mais resíduos deste material. Portanto, a reciclagem e/ou reaproveitamento deste polímero é uma questão de grande relevância.

O EPS pode ser reciclado e reexpandido, o problema é que, muitas vezes, este material acaba tornando-se mais caro do que o material virgem, uma vez que o custo do EPS virgem é baixo e o processo de logística reversa tem dificuldades por conta do seu alto volume. Sendo assim, grande parte do EPS que é reciclado acaba sendo utilizado na forma sólida, principalmente para fabricação do poliestireno para uso geral (GPPS) e do poliestireno de alto impacto (HIPS) (MAHARANA; NEGI; MOHANTY, 2007).

Existem quatro grandes tipos de reciclagem para os polímeros:

1. Reciclagem Primária (Direta): conversão dos resíduos industriais em produtos com características semelhantes às dos produtos virgens. Exemplo: sobra de processamento que é reintroduzida no processo.
2. Reciclagem Secundária (Direta): conversão dos resíduos pós consumo e que, normalmente, resultam em produtos com características menos exigentes do que o polímero original. Exemplo: embalagem de EPS que vira isolamento térmico para construção civil.
3. Reciclagem Terciária (Química): consiste em processo químico para se obter novamente o monômero ou um combustível.
4. Reciclagem Quaternária: processo de transformação do resíduo em energia.

Alguns destes processos de reciclagem envolvem componentes tóxicos e/ou caros, sendo que processos ecológicos ainda são raros. Sendo assim, existem oportunidades para se desenvolver técnicas de reciclagem que sejam satisfatórias tanto do ponto de vista econômico, quanto do ambiental (MUMBACH et al, 2020).

Nos próximos tópicos, serão abordados os principais métodos para a compactação e reciclagem do EPS, com exceção das técnicas de reciclagem

quaternária. Isso porque este tipo de processo ainda é controverso por envolver incineração, que gera poluentes.

4.2.1. Métodos de Redução do EPS Pós Consumo

A grande dificuldade de reciclagem do EPS pós consumo é a sua baixa densidade, que resulta em um volume muito alto de material, porém com pouco peso. Essa característica faz com que o seu custo de transporte até o ponto de reciclagem seja caro, muitas vezes inviabilizando financeiramente o processo. Portanto, o sucesso da reciclagem deste material depende, diretamente, da redução de seu volume, a fim de reduzir os custos de transporte e armazenamento. Outra questão importante para a reciclagem do material ser efetiva, é a utilização de um processo ambientalmente amigável.

Existem diversas maneiras de reduzir o volume do EPS. Os principais métodos são: processamento térmico (compactação por aquecimento); compactação mecânica; uso de solventes derivados de petróleo ou naturais; e uso de infravermelho distante. Essas técnicas são capazes de reduzir o volume líquido do EPS em até 1/50, sendo que o método mais utilizado para reduzir o volume do EPS varia entre os países, uma vez que possuem condições e políticas diferentes de reciclagem (LIM; CHOI; HWANG, 2003).

4.2.1.1. Compactação Térmica

Na Ásia, o processo de compactação térmica é muito utilizado, uma vez que é relativamente simples. O EPS pode ser aquecido direta ou indiretamente, por fricção durante extrusão. Com o material derretido, são formados lingotes que passam por um novo ciclo de calor para serem extrudados em pellets de PS. A qualidade do produto reciclado diminui, uma vez que o aquecimento causa degradação das propriedades do PS.

Do ponto de vista econômico, os pellets de PS possuem baixo valor no mercado, portanto, os pellets de PS reciclado não possuem um valor atrativo. Apesar de ser possível expandir novamente o material a fim de se obter o EPS, o produto

reciclado apresenta forma não esférica, o que pode piorar suas propriedades mecânicas por conta das formas irregulares.

Além disso, esta forma de compactação através do aquecimento acaba gerando consequências ambientais, como odor ruim e emissões de CO₂ e gás pentano. Por conta disso, este método é raramente adotado pelos países europeus e norte americanos, que dão preferência ao processo de compactação mecânica (LIM; CHOI; HWANG, 2003).

4.2.1.2. Compactação via uso de infravermelho distante (FIR)

Este método baseia-se no fato de que, ao penetrar em alguns materiais, os raios infravermelhos fazem com que as moléculas vibrem rapidamente, levando a um aquecimento. Isso ocorre porque quando uma molécula absorve radiação, ela entra em um estado de excitação, que é revertido pela dissipação de energia por meio de aquecimento. No entanto, dependendo do nível de radiação, isso pode levar à despolimerização e reticulação, que frequentemente causa degradação do material. Porém, se o processo for feito em condições controladas, é possível evitar a degradação do PS. Uma opção é manter a temperatura entre 120 e 130°C, assim o PS não chega a fundir. Isso proporciona uma maior qualidade ao produto resultante. O comprimento de onda dos raios infravermelho varia de 700nm a 300μm e o PS pode ser aquecido com emissores cerâmicos a 3,2μm. Entretanto, é importante levar em consideração que acima de 2,4μm, a água absorve fortemente o infravermelho. Por conta disso, ambientes muito úmidos ou EPS pós consumo molhado podem ser um problema neste tipo de compactação. Além disso, é de extrema importância que o material esteja limpo para o processamento.

O grande problema deste método, que faz com que não seja tão utilizado, é seu alto custo, tanto de operação, quanto de equipamentos necessários (LIM; CHOI; HWANG, 2003).

4.2.1.3. Compactação Mecânica

O método de compactação mecânica do EPS pós consumo é um dos mais utilizados e pode ser feito de duas formas: compactadores de cilindro hidráulico e compactadores de parafuso. Os compactadores hidráulicos funcionam bem para tamanhos relativamente grandes de EPS triturado. Já os compactadores de parafuso são eficientes apenas para poeira fina de EPS.

Este tipo de compactação baseia-se em tirar o ar preso dentro do EPS. Entretanto, não é simples regular a pressão aplicada e a contrapressão induzida, já que estes fatores dependem de diversas condições, como a temperatura ambiente, a umidade e as características do EPS em questão.

Neste processo, é importante que o material não tenha contaminantes. Por isso, inicialmente o material é coletado, separado e as etiquetas ou rótulos presentes são retirados, não sendo recomendado para reciclagem de materiais contaminados por alimentos e/ou bebidas (BARTOLOMEI, 2020).

Em termos de consumo de energia, a compactação mecânica é mais econômica do que os processos térmicos e à base de solventes. Além disso, neste processo não há emissões de gases prejudiciais ao ambiente e nem odores ruins. Outra vantagem desse processo é que as propriedades do PS não são afetadas durante a compactação, uma vez que não há aquecimento e nem adição de solventes.

O material compactado pode ser reciclado para tornar-se diversos produtos. Na Europa, por exemplo, este material normalmente é reciclado como nova matéria prima para o EPS e pode compor produtos como rodapés, madeira plástica, vasos, solados de calçados, entre outros (TERMOTÉCNICA, 2016).

Outras opções de destino do EPS reciclado mecanicamente são a reutilização na indústria civil e na agroindústria, onde o material pode ser usado como substrato para drenagem e melhoramento do solo por conta da aeração que o mesmo promove (SCHMIDT et al., 2011). Pode, também, ser repeletizado para ser usado na produção de PS reciclado (LIM; CHOI; HWANG, 2003).

No Brasil, este processo mecânico é realizado principalmente pelas indústrias Knauf e Termotécnica (BARTOLOMEI, 2020).

4.2.1.4. Compactação com uso de solventes derivados do petróleo

Por conta da degradação das propriedades do PS que o processo de compactação térmica causa, o uso de solventes passou a ser adotado. O grande problema deste tipo de compactação é que os solventes são, geralmente, derivados de petróleo, como o tolueno. E, apesar de solubilizarem facilmente o PS, estes materiais são tóxicos e inflamáveis, além de emitirem CO₂. Portanto, não são considerados uma boa alternativa para processos de reciclagem sustentáveis.

Neste método, a mistura solvente/EPS é transportada até o local da reciclagem, onde geralmente é aquecida a 200°C para ser destilada à vácuo. Entretanto, este aquecimento pode causar degradação do PS. Depois disso, o solvente usado é evaporado e separado do PS reciclado. Uma das vantagens deste processo é que os solventes dissolvem apenas o EPS, portanto, se houver contaminação do material por rótulos ou sujeira, por exemplo, ela é facilmente removida.

Apesar do acima exposto, este método não é eficiente economicamente. Isso ocorre por conta do custo dos solventes e do maquinário para a realização da destilação. O solvente teoricamente pode ser reciclado muitas vezes. Porém isso só ocorre se não houver contaminação por outras substâncias solúveis, o que é muito raro. Por este motivo, algumas indústrias acabam utilizando a mistura solvente/EPS como matéria-prima para a fabricação de cola industrial (LIM; CHOI; HWANG, 2003).

No caso da empresa brasileira Termotécnica, a reciclagem química é utilizada como uma forma de substituir uma parte do estireno, por EPS pós consumo durante a polimerização (TERMOTÉCNICA, 2016).

4.2.1.5. Compactação com solventes naturais

O conceito de que materiais com estrutura molecular semelhante tendem a se dissolver, fez com que um grupo de pesquisadores da Sony estudasse o uso do solvente natural limoneno para a compactação de EPS (NOGUCHI *et al*, 1997). O limoneno é um solvente extraído da casca de laranja e o processo de compactação é muito similar ao que é feito com os solventes derivados de petróleo. A grande

vantagem é a atoxicidade e não inflamabilidade deste solvente. Entretanto, por causa de seu custo relativamente elevado, sua utilização para este fim não se popularizou. Assim como no processo de compactação com solventes derivados de petróleo, é necessário aquecer a mistura limoneno/PS durante a destilação. Porém, ao contrário dos processos de aquecimento que degradam o PS, por conta de o limoneno se oxidar antes do que o PS, as propriedades do material não são afetadas nesta etapa. Assim como o solvente derivado do petróleo, a reciclagem do solvente é comprometida, uma vez que geralmente há a contaminação do limoneno por outras substâncias solúveis (LIM; CHOI; HWANG, 2003).

Na Tabela 5, encontra-se uma comparação entre os métodos citados anteriormente.

Tabela 5 - Comparação qualitativa entre os métodos de redução de volume do EPS.

	Custo Maquinário	Custo de Operação	Segurança do Processo	Aspectos Ambientais	Degradação do PS por aquecimento	Produtos Reciclados Comuns
Térmica	Médio	Médio	Ruim (gás nocivo)	VOCs* e odores	Severa	Pellets de PS
Solventes Derivados de Petróleo	Baixo	Alto	Ruim (tóxico e inflamável)	VOCs*	Média	-
Solventes Naturais	Baixo	Muito Alto	Bom	Bom	Média	Pellets de PS e EPS
Raios Infravermelho	Alto	Alto	Bom	VOCs*	Média	Maioria concreto leve
Mecânica	Médio	baixo	Bom	Bom	Baixa	Pellets de PS e Miçangas de EPS

*VOCs: Compostos Orgânicos Voláteis

Fonte: Adaptado de LIM; CHOI; HWANG, 2003.

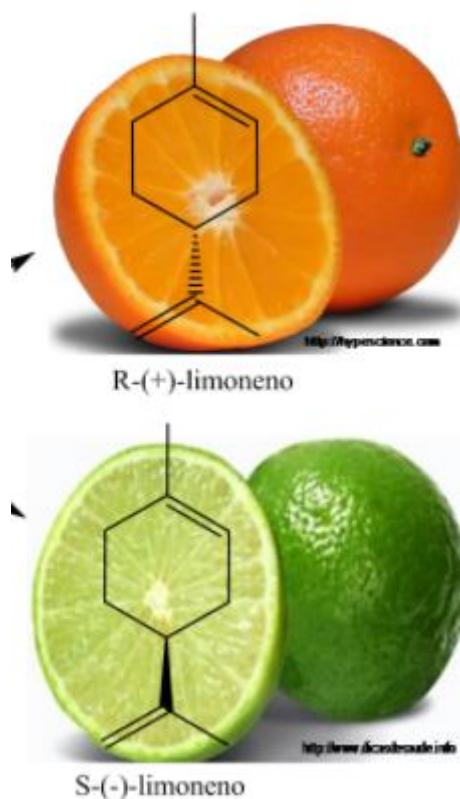
5. Reciclagem de EPS por Dissolução com Solventes Sustentáveis

Neste tópico, serão aprofundadas algumas técnicas recentes que estão sendo estudadas para a utilização efetiva de processos de reciclagem que utilizem solventes mais ambientalmente amigáveis.

5.1. Dissolução com Limoneno e Óleos Essenciais

Como citado anteriormente, um dos solventes naturais mais conhecidos para o processo de reciclagem de EPS por meio da dissolução é o d-limoneno. A maior parte deste produto é obtida como subproduto do processamento industrial do suco de laranja, dado que este solvente é proveniente do óleo da casca de frutas cítricas. Suas características principais são: baixa solubilidade em água e alta tendência à auto oxidação e à polimerização (GARCÍA *et al.*, 2009). O limoneno é um hidrocarboneto cílico, insaturado e volátil. Além disso, apresenta quiralidade, ou seja, é opticamente ativo. Seus enantiômeros podem ser diferenciados por meio do odor: o d-limoneno possui odor de laranja e o l-limoneno, de limão (SCHLISCHTING, 2008). A fórmula estrutural dos dois enantiômeros pode ser vista na Figura 9.

Figura 10 – Fórmula estrutural do d-limoneno e l-limoneno.



Fonte: Química Nova Interativa – Sociedade Brasileira de Química

As principais propriedades do d-limoneno são:

- Massa Molar: 136,24 g/mol
- Massa Específica: 0,845 g/cm³
- Temperatura de Fusão: -74 °C
- Temperatura de Ebulação: 176 °C
- Temperatura de Auto Ignição: 237 °C
- Calor Latente de Vaporização: 39,5 kJ/mol

Fontes: Nist (2016), Floridachemical (2016) e Chemicaldictionary (2016)

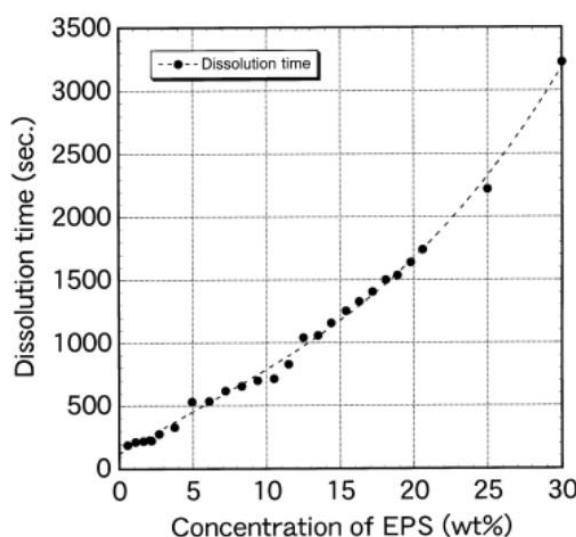
Um dos estudos precursores do uso deste solvente, como citado no tópico anterior, foi realizado por *Noguchi et al.* em 1997. Nele, descobriu-se que o d-limoneno apresenta uma solubilidade do EPS quase igual à do tolueno, 40 vs 45%, respectivamente. Com relação ao tempo, 180 segundos depois da pulverização do solvente no bloco de EPS, o mesmo havia se dissolvido, passando a representar 1/20 do volume original, na Figura 10 é possível observar esta evolução e na Figura 11, é possível ver a relação entre a concentração em massa do EPS e o tempo de dissolução.

Figura 11 – EPS sendo dissolvido por d-limoneno.



Fonte: Sony, 2003

Figura 12 - Tempo de dissolução completa do EPS a temperatura ambiente.



Fonte: NOGUCHI *et al.*, 1997

Foram feitos também alguns testes a fim de se analisar as propriedades do PS reciclado obtido. Para analisar o peso molecular, considerou-se uma solução com 30% de EPS em peso e outra amostra de EPS puro para comparação, submetidas a aquecimento em duas atmosferas: ar e nitrogênio. No ar, as duas amostras apresentaram grande diminuição do peso molecular com o tempo de aquecimento. Isto ocorreu por causa da decomposição oxidativa. Apesar disso, a amostra com limoneno apresentou redução menor quando comparada à outra. Já na atmosfera de nitrogênio, a amostra com limoneno quase não apresentou redução do peso molecular. Sendo que, sob as mesmas condições, o EPS apresenta redução de 20% em peso molecular. Estes resultados indicam que o limoneno atua como um antioxidante do PS.

Com relação às propriedades mecânicas do material reciclado, os resultados foram: o módulo de elasticidade (armazenamento) E' do PS reciclado foi aproximadamente 10% maior do que o do PS virgem; e a T_g do PS reciclado foi 104,8°C, enquanto para o PS virgem, foi 102,6°C, indicando que o PS reciclado tem resistência ao calor um pouco maior. Sendo assim, concluiu-se que a reciclagem do EPS com o d-limoneno foi capaz de gerar um material reciclado que manteve suas propriedades mecânicas, pois praticamente não ocorreu perda do peso molecular. Isso com a taxa de solubilidade próxima à do tolueno e com um processo que não causa danos ao meio ambiente (NOGUCHI *et al.*, 1997).

Entretanto, este processo possui alto custo e baixo rendimento. Isso porque são necessárias aproximadamente 1000 laranjas para a obtenção de 100ml do solvente (HATTORI, 2015). Além do limoneno, existem poucos estudos sobre solventes naturais para o EPS. Portanto, mais recentemente, outros pesquisadores começaram a buscar alternativas.

Hattori (2015) estudou possíveis solventes naturais abundantes na natureza como os óleos de algumas plantas. Considerando que o limoneno é um terpeno, a hipótese era a de que outros terpenos também dissolveriam bem o PS. Seu estudo concluiu que é possível avaliar se um certo terpeno será eficiente como solvente na reciclagem de PS a partir da sua estrutura química: os terpenos que possuem parâmetro de solubilidade próximo ao do PS dissolvem bem este material. Dentre os terpenos que contém oxigênio, éteres e ésteres dissolvem mais do que os álcoois.

Com relação à forma da cadeia, os terpenos acíclicos possuem maior poder de dissolução do que os cílicos, apesar da similaridade destes últimos com o parâmetro de solubilidade do PS. Já os compostos bicíclicos apresentam poder de dissolução baixo para o PS.

Neste estudo, foram utilizados dois óleos naturais, provenientes das folhas do eucalipto e da conífera *Abies sachalinensis*, que apresentam crescimento relativamente rápido e contêm muitos monoterpenos. Os dois óleos possuem componentes diferentes, sendo que o óleo do eucalipto apresenta pouco d-limoneno, enquanto o da *Abies sachalinensis* possui uma proporção maior. A composição detalhada dos dois óleos está descrita na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição dos óleos de eucalipto e *Abies sachalinensis*.

Terpenos e Terpenóides	% Composição	
	<i>Abies sachalinensis</i>	Eucalipto
Acetato de Bornila	27	0
d-limoneno	22,6	3,1
β -felandreno	15,6	0
α -pineno	13,3	37,9
β -pineno	9,7	0,5
Mirceno	1,9	0,4
p-cimena	0,4	2,9
1,8-cineol	0	29,9

Fonte: Adaptado de HATTORI, 2015

O resultado de solubilidade para os óleos foi de 85g/100g de solvente para o da *Abies sachalinensis* e 96g/100g de solvente para o de eucalipto. Essa diferença ocorre por causa da composição distinta desses óleos, uma vez que cada terpeno que os compõem, apresenta estrutura e capacidade de dissolução diferentes. Apesar de não serem solventes tão fortes para o PS, são satisfatórios, além de possuírem a grande vantagem de serem naturais e relativamente fáceis de encontrar.

No caso deste estudo, o processo para recuperação do PS e do solvente durante a reciclagem foi feito com destilação a vapor. Após este procedimento observou-se que o material resultante apresentou peso molecular um pouco menor, porém com propriedades mecânicas muito parecidas às do PS virgem. Segundo o autor, uma opção para minimizar esta degradação do polímero resultante seria realizar a destilação a vapor em uma atmosfera de nitrogênio (HATTORI, 2015).

Outros autores que também estudaram óleos naturais para a dissolução do EPS foram *Gil-Jasso et al. (2018)*. No estudo, realizaram testes utilizando diferentes fontes de óleos naturais comerciais com o objetivo de encontrar uma nova maneira de fazer a reciclagem do poliestireno expandido de forma mais barata e rápida do que com limoneno, mantendo-se ambientalmente amigável. As fontes dos óleos testados foram: anis estrelado, que contém anetol e estragol; camomila, que contém bisabolol, farnesol, cariofileno, mirceno, linalol, geraniol, carvona e cineol; tomilho, que contém timol, mirceno, ocimeno e linalol; e, assim como *Hattori (2015)*, eucalipto, que contém α -pineno, 1,8-cineol, p-cimeno, β -pineno, α -terpineol e linalol. Todos os óleos foram adquiridos em uma drogaria comum e não passaram por purificação.

Segundo o fornecedor, as propriedades dos óleos eram as seguintes:

- Óleo de anis estrelado:
 - Densidade 0,9866 g/cm³
 - Ponto de inflamação 90°C
 - Trans-Anetol 72,1%, Cis-Anetol 11,6%, Estragol 16,3%
- Óleo de eucalipto:
 - Densidade 0,9114 g/cm³
 - Ponto de inflamação 53°C
 - 1,8-Cineol 79,9%, Limoneno 7,4%, α -Felandreno 1,0%, α -Pineno 1,4%, β -Pineno 0,4%
- Óleo de tomilho:
 - Densidade 0,9236 g/cm³
 - Ponto de inflamação 63°C
- Óleo de Camomila Timol Carvacrol
 - Densidade 0,9872 g/cm³
 - Ponto de inflamação 252°C

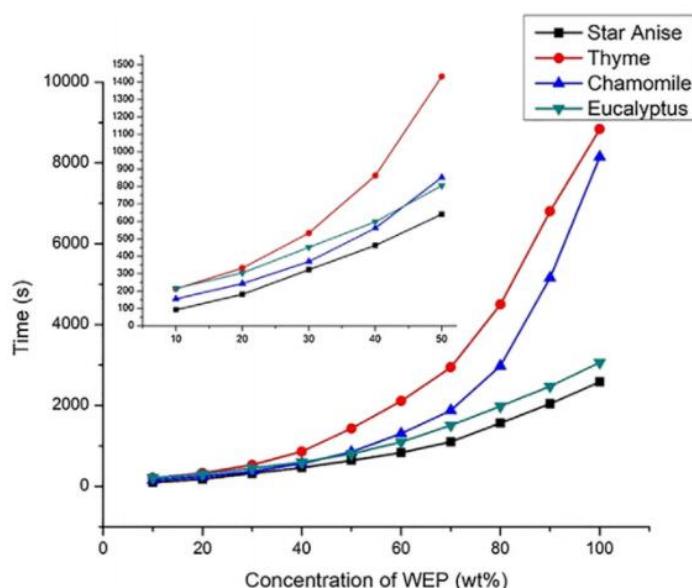
Em cada experimento utilizou-se 1g de óleo essencial e diferentes quantidades de EPS foram sendo adicionadas - de 10 a 100% em peso. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e o tempo de dissolução foi medido.

Após a dissolução, adicionou-se 1ml de metanol para que o poliestireno dissolvido fosse recuperado. Depois disso, um sólido branco pegajoso precipitou, foi filtrado e colocado em 1ml de metanol fresco. Por fim, o produto resultante foi lavado 3 vezes com 1ml de isopropanol, espremido entre camadas de papel filtro e colocado para secar à temperatura ambiente.

Para realizar a recuperação do óleo essencial utilizado, o mesmo foi filtrado e colocado em um evaporador rotativo a uma temperatura de 65°C a fim de se remover os álcoois, sobrando apenas o óleo essencial que pode ser reaproveitado.

Os resultados obtidos indicaram que todos os óleos naturais foram capazes de dissolver totalmente o EPS à temperatura ambiente. Como mostrado na Figura 12, dentre os solventes analisados, o óleo de anis estrelado apresentou o melhor resultado, sendo o mais rápido na dissolução em todas as concentrações testadas. Ainda assim, todos os óleos testados foram mais rápidos do que o d-limoneno que, segundo a literatura, demora 800 segundos para dissolver uma solução com 10% em peso de EPS (NOGUCHI *et al.*, 1997).

Figura 13 - Tempo de Dissolução para cada solvente estudado.



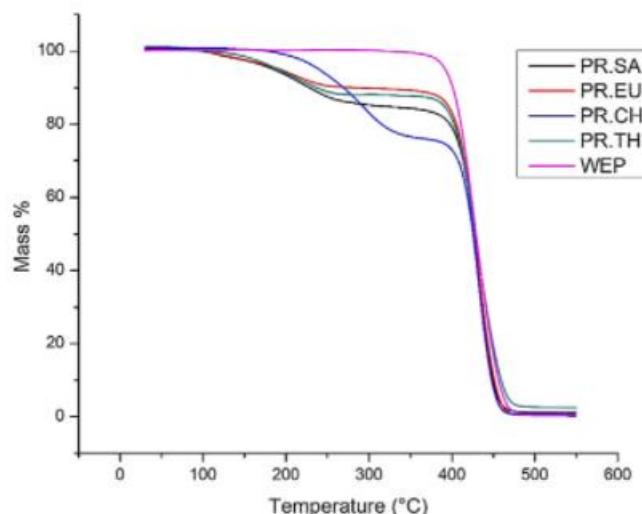
Fonte: GIL-JASSO *et al.*, 2018

Analizando o processo de recuperação do EPS com a adição de metanol, o processo mais rápido ocorreu com a solução de eucalipto, seguida pela de tomilho. A recuperação nas soluções com anis estrelado e camomila ocorreram de forma mais devagar ou exigiram maior uso de metanol.

Após esse processo, os materiais foram analisados por espectroscopia de infravermelho, que mostrou que todos os óleos voltaram à sua forma pura após a recuperação, podendo ser reutilizados para nova dissolução. Além disso, o espectro também mostrou que o EPS foi purificado de forma eficaz. Outra análise que também indica o sucesso deste processo, é a de difração dos raios X (DRX), que mostra, em todos os EPS recuperados, a presença de fases amorfas idênticas ao poliestireno virgem.

Foi realizada também uma análise termogravimétrica. Nela, percebeu-se que o EPS regular sofre decomposição térmica entre 390 e 500°C, com uma perda de peso de 99,29%. Já o EPS recuperado pelos óleos naturais possui uma primeira perda a 120°C, que se deve ao metanol, propanol ou óleo natural remanescentes, e decomposição a 400°C. Como pode ser observado na Figura 13, o EPS recuperado com camomila apresenta perda de peso de aproximadamente 24,08%; o recuperado com anis estrelado, 15,86%; o recuperado com eucalipto, 12,07%; e o recuperado com tomilho, 10,45%.

Figura 14 - Análise Termogravimétrica do EPS e das amostras dissolvidas com cada um dos solventes.



Fonte: GIL-JASSO *et al.*, 2018

Além disso, fazendo a análise TGA para o EPS dissolvido em óleos com 10% de concentração em peso, observou-se que a perda de peso máxima é de 81,29% para o óleo de anis. 78,01% para camomila, 54,33% para tomilho e 20,61% para eucalipto. Isso indica que a evaporação do eucalipto e do tomilho começaram a ocorrer já à temperatura ambiente, uma vez que seus pontos de inflamação são baixos. Enquanto isso, os pontos de inflamação dos óleos de camomila e de anis são mais elevados, próximos à temperatura de decomposição do EPS. Isso pode explicar a maior dificuldade em fazer a separação entre o EPS e estes óleos na recuperação realizada.

Por fim, a Temperatura de transição vítreia foi calculada a partir da Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e foi usada no cálculo da energia de ativação e do peso molecular. Com isso, observou-se que o peso molecular do EPS recuperado com eucalipto é o mais próximo do peso molecular do poliestireno expandido virgem, como mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 - Energia de Ativação e Peso Molecular.

	E_a (J/mol)	Mw
WEP	4133.37347	4828.46
WEP recovered from star anise	4146.51033	4353.80
WEP recovered from eucalyptus	4148.75524	4552.2
WEP recovered from chamomile	4139.69246	5196.36
WEP recovered from thyme	4133.78919	7757.31

Fonte: GIL-JASSO *et al.*, 2018

A partir destas análises, os autores concluíram que a dissolução de EPS por óleos essenciais comerciais obteve sucesso com todos os óleos estudados, apresentando-se como uma boa alternativa ao uso de solventes derivados de petróleo, por serem ambientalmente sustentáveis, e até mesmo ao d-limoneno, por terem menor custo. Com relação aos resultados dos diferentes óleos estudados, o de anis estrelado foi o que dissolveu mais rapidamente o EPS, seguido pelo de eucalipto. Entretanto, o material recuperado com o óleo de eucalipto foi o mais puro e fácil de recuperar. Considerando estes resultados, os autores relatam que este processo de recuperação foi eficiente, podendo ser utilizado para a reciclagem de EPS para formar tintas, adesivos e bastões (GIL-JASSO *et al.*, 2018).

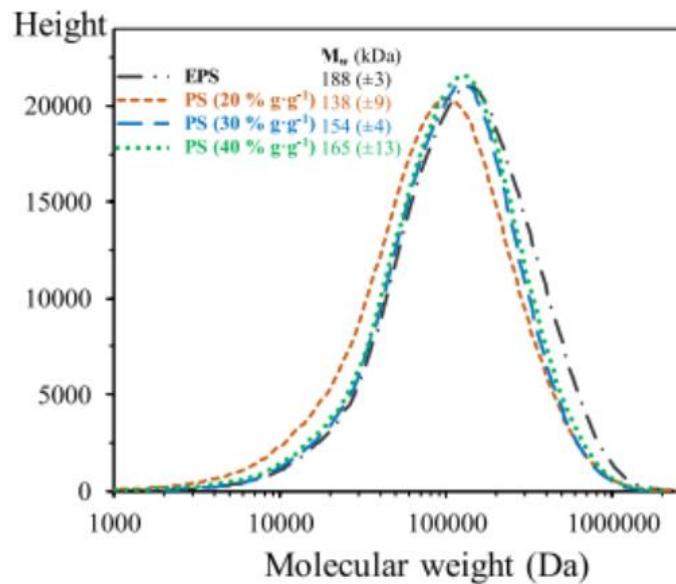
5.2. Dissolução Em Circuito Fechado

Já *Mumbach, Bolzan e Machado (2020)* fizeram um novo procedimento para a reciclagem do EPS, realizando a dissolução em circuito fechado. O objetivo foi dissolver o máximo possível os resíduos de EPS em estireno, e posteriormente realizar uma polimerização em suspensão para incorporar o monômero (em forma de solvente) na cadeia polimérica. A grande vantagem seria evitar a necessidade de separar o polímero do solvente e realizar a reciclagem sem formação de subproduto. O maior desafio do estudo, no entanto, foi conseguir gerar partículas com tamanho suficiente para serem expandidas novamente, gerando um novo EPS e fechando o ciclo do processo de reciclagem.

O procedimento experimental utilizado foi o seguinte: o EPS foi fragmentado em um moinho de facas, lavado em água e secado em uma estufa de convecção a 60°C até que a massa se mantivesse constante. Depois disso, passou por dissolução em estireno em diferentes condições de concentração. Posteriormente, adicionou-se BPO (Peróxido de Benzoíla L-W75), que é um iniciador térmico utilizado para induzir reações de polimerizações em cadeia. Cada solução foi agitada durante 2 minutos e depois colocada em um reator de agitação com água destilada (pH 6,5) e Polivinilpirrolidona a 90°C controlada por banho termostático. Após 5 horas de reação, os polímeros passaram por secagem em forno de convecção a 40°C até que a massa permanecesse constante. Por fim, os materiais foram separados com o auxílio de peneiras a fim de determinar os tamanhos das partículas resultantes.

Os materiais obtidos foram caracterizados com diversas análises. A análise de Cromatografia de Permeação em Gel mostrou que houve mudança no peso molecular nas diferentes amostras (Figura 14), que se deve à concentração de EPS no início do processo. Altas concentrações de EPS levaram a um maior peso molecular. Entretanto, esta diferença de característica não é preocupante visto que os resíduos de EPS de diferentes fabricantes podem apresentar propriedades, como o peso molecular, distintas e a dissolução desses resíduos gera uma solução com propriedades homogêneas no PS pós reciclagem.

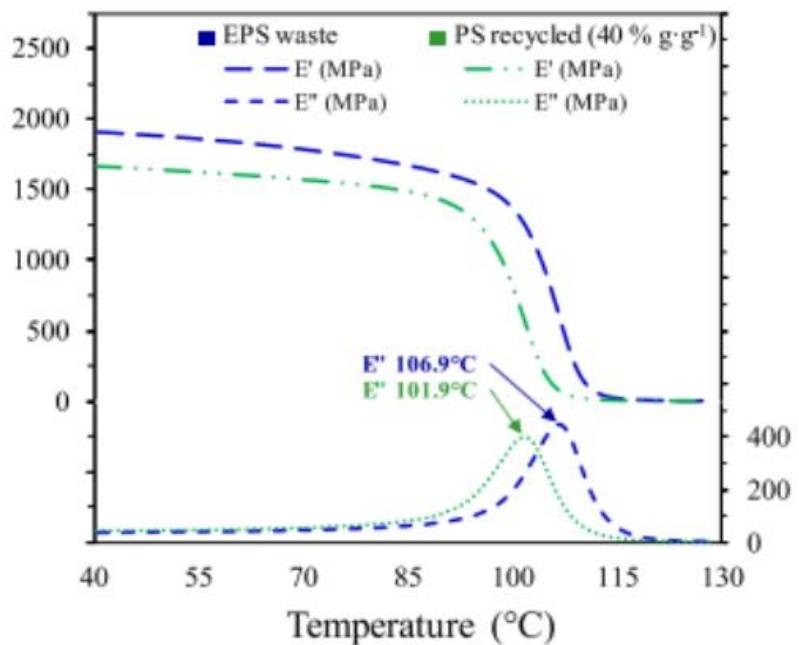
Figura 15 - Valores de peso molecular para o resíduo de EPS e o PS reciclado.



Fonte: MUMBACH; BOLZAN; MACHADO, 2020

Por conta do menor peso molecular, observou-se também, via análise dinâmico mecânica, que os valores do módulo de armazenamento (E') do material reciclado são menores em relação ao resíduo de EPS (Figura 15). Isso pode ocorrer por causa da redução do número de ligações secundárias.

Figura 16 - Análise dos módulos de perda e armazenamento do resíduo de EPS e do PS reciclado.

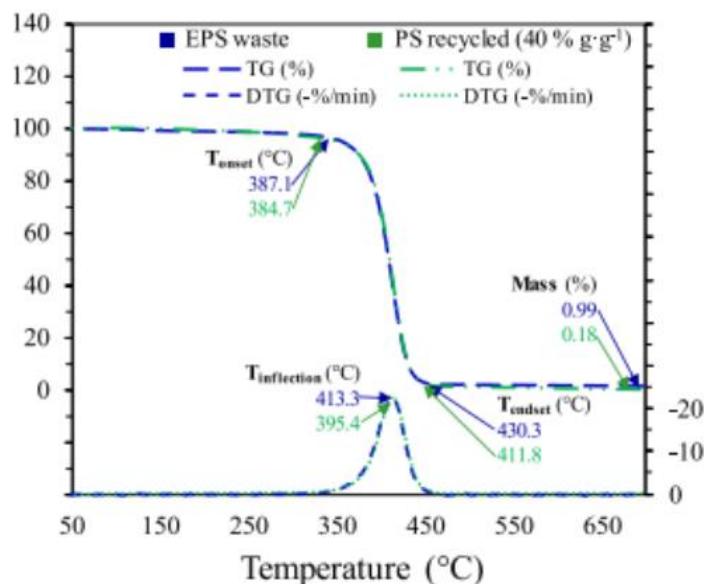


Fonte: MUMBACH; BOLZAN; MACHADO, 2020

Em decorrência dessa diferença dos valores de E' e E'' , a temperatura de transição vítreia (T_g) (que é calculada pela razão entre E'' e E') foi 6% maior para o resíduo de EPS (119,2°C versus 111,7°C para o PS reciclado).

Foi realizada também uma Análise Termogravimétrica (TGA) (Figura 16). Nela, percebe-se que as curvas de degradação térmica foram diferentes. As temperaturas de início, inflexão e final foram menores para o PS reciclado, assim como a massa residual.

Figura 17 - Análise Termogravimétrica para o resíduo de EPS e o PS reciclado.



Fonte: MUMBACH; BOLZAN; MACHADO, 2020

Com relação à caracterização química dos materiais, que foi analisada por FTIR, os resultados obtidos para o resíduo de EPS e para o PS reciclado foram bem similares.

A partir destes resultados, a conclusão do estudo foi de que este método de dissolução combinado à polimerização é eficiente para a reciclagem de resíduos de EPS. Na maioria dos outros métodos de dissolução utilizados, a viabilidade técnica e econômica da separação do polímero e solvente é a maior dificuldade. Com esta dissolução no próprio monômero de estireno, a dificuldade de separação do solvente que pode ocorrer com outros processos, deixa de existir. Além disso, o material reciclado apresentou características satisfatórias, com resultado de 92% de partículas de PS com tamanho adequado para expansão. Outra vantagem do processo, é que

não há perda de produtos químicos agregados ao processo, evitando assim o gasto com tratamento de uma possível poluição secundária. Considerando todos esses fatores, o método se mostrou viável. Entretanto, é preciso levar em conta que o estudo foi feito em escala reduzida, sendo necessário analisar seu desempenho a uma escala maior (MUMBACH; BOLZAN; MACHADO, 2020).

5.3. Obtenção de Nanopartículas de PS a partir da Dissolução dos Resíduos de EPS

Outra técnica estudada foi a reciclagem por dissolução combinada com nanoprecipitação, descrita no estudo de *Cunha et al.* (2021). O objetivo do estudo foi utilizar solventes mais baratos e renováveis para a obtenção de nanopartículas de PS com propriedades satisfatórias a fim de serem aplicadas como aditivos de biocombustíveis, nanofibras de PS, fármacos e membranas. Além de realizar a reciclagem dos resíduos de EPS de forma sustentável para o meio ambiente, a vantagem desta técnica é que as nanopartículas possuem valor mais elevado do que o PS comum, facilitando a viabilidade econômica do processo.

O processo consistiu em dissolver o resíduo de EPS (fase orgânica), proveniente de embalagens, e, posteriormente, adicioná-lo aos poucos a um antissolvente (fase não orgânica) com agitação mecânica contínua e temperatura controlada para fazer com que as nanopartículas de PS se precipitassem. Isso permitiu a saturação das moléculas de PS e posterior etapa de nucleação seguida pelo crescimento das nanopartículas.

Como solvente, utilizou-se o acetato de etila com 99% de pureza, que é biodegradável, e como antissolvente, o álcool etílico com 98,9% de pureza. Um esquema do procedimento é ilustrado na Figura 17.

Figura 18 - Esquema do procedimento para dissolução do EPS e nanoprecipitação.



Fonte: CUNHA *et al.*, 2021

Durante o estudo, foram analisados alguns parâmetros. Observou-se que há relação entre a concentração de resíduos de EPS na solução e o tamanho médio das partículas: o tamanho delas diminui conforme a concentração de EPS também diminui. Isso pode ser explicado por causa do número de cadeias poliméricas por unidade de volume de solvente: quando a concentração de polímero é menor, o solvente carrega menos cadeias de PS e acaba formando partículas menores.

Além disso, a viscosidade também afeta o tamanho da partícula. Isso ocorre porque a viscosidade da solução diminui com a menor concentração de PS, o que resulta em menor resistência à transferência de massa. Assim, a difusão do solvente na fase não orgânica (antissolvente) aumenta, formando partículas menores.

Outro fator que influencia no tamanho das partículas é a velocidade de agitação aplicada ao processo. Conforme a velocidade aumenta, menor é o tamanho das partículas resultantes. Isso ocorre porque, a altas rotações, a taxa de cisalhamento é maior, diminuindo a resistência à difusão do solvente da solução para o antissolvente.

Analizando o efeito da razão solvente/não solvente com uma solução com 1% de peso sob agitação de 2500 RPM e à temperatura ambiente, percebeu-se que quanto maior a razão S/N, menor o tamanho das partículas e a polidispersividade.

Foi realizada também a análise dos resultados de Cromatografia de permeação em gel e, assim como no estudo de *Mumbach, Bolzan e Machado (2020)*, observou-se que uma concentração menor de EPS na solução contribui para diminuir o peso molecular.

A fim de se estudar se ocorreram mudanças na estrutura química do material reciclado, foram analisados os espectros de FTIR. Os resultados demonstraram que os espectros são semelhantes, levando à conclusão de que não ocorreram mudanças na estrutura química do material pós reciclagem. Além disso, foi possível também inferir que não houve resíduo de solvente e/ou antissolvente na amostra.

Outro resultado obtido foi a partir da análise de DRX, que mostrou grande semelhança entre o nanomaterial reciclado e o resíduo de EPS.

Por fim, foi realizada uma DSC, que demonstrou que a T_g obtida é de aproximadamente 101°C para o material reciclado, resultado próximo ao valor descrito na literatura (100°C) (CELLA et al., 2018)).

Com todos estes resultados, o estudo concluiu que este método de dissolução e nanoprecipitação é eficiente para a obtenção de nanopartículas esféricas de PS e é uma alternativa viável para a reciclagem dos resíduos de EPS, além de ser um processo ecológico ao utilizar solvente não tóxico e renovável. O menor diâmetro médio das nanopartículas (401nm) e polidispersividade (0,11) se deu às seguintes condições: concentrações de PS baixas (1% em peso), alta velocidade de agitação (2500 RPM) e com a maior razão solvente/antissolvente (1:30) estudada. Nessas condições, o material reciclado não apresentou alterações em sua estrutura química e as propriedades térmicas resultantes foram muito próximas às do material padrão. Estes resultados foram muito satisfatórios, com a grande vantagem de que os solventes utilizados apresentam custo muito menor do que os solventes ecologicamente corretos que são normalmente empregados, como o d-limoneno (CUNHA et al., 2021).

Pineda-Reyes et al. (2020) também estudaram técnicas de obtenção de nanopartículas de poliestireno com o uso de EPS reciclado. Neste caso, as nanopartículas obtidas tiveram tamanho mínimo de 225,8nm e polidispersividade de 0,158 com partículas de forma esférica e uniforme.

Para realizar os experimentos, foi utilizado resíduo de EPS de embalagens, acetato de etila como solvente (assim como no estudo de *Cunha et al. (2021)*) e PVA como estabilizante. Inicialmente o resíduo, depois de limpo, passou por um tratamento térmico de 15 minutos a 130° C em um forno a fim de aumentar a densidade do material. O volume diminuiu em aproximadamente 90%.

Depois disso, o método utilizado foi o de emulsificação-difusão por deslocamento de solvente, que consiste em fazer a difusão com extração direta do solvente sob temperatura moderada e pressão reduzida. Suas vantagens são a possibilidade de uso de solventes orgânicos; a obtenção de nanoesferas e nanocápsulas com alto rendimento e reprodutibilidade; facilidade de controlar o tamanho das partículas; entre outros.

Ao final dos testes, os pesquisadores concluíram que o método de emulsificação-difusão foi satisfatório para produzir nanopartículas de poliestireno com alta concentração e alto rendimento de processo. Uma vantagem é que este método não demanda grandes volumes de água para a etapa de difusão, uma vez que é realizado diretamente na emulsão e possibilita a recuperação de 85% do solvente utilizado. Finalmente, o processo demonstrou potencial de ser escalado em usos industriais, principalmente por conta de sua alta capacidade de reprodutibilidade e versatilidade, com o material resultante podendo ser utilizado em diversas aplicações da construção civil (PINEDA-REYES *et al.*, 2020).

Em 2016, *Mangalara and Varughese* estudaram também um processo de criação de nanopartículas por emulsificação-difusão, porém ainda mais sustentável. A diferença é que, neste caso, o solvente utilizado foi o d-limoneno, mantendo-se o PVA como estabilizante. Apesar de o solvente utilizado ser caro, é possível recuperar aproximadamente 70% do volume utilizado no processo. Como resultado, obtiveram um máximo de 86,3% de produção com tamanho médio de partículas de 2,78 μ m (MANGALARA; VARUGHESE, 2016).

5.4. Obtenção de Materiais Reciclados com Maior Valor Agregado

Bellon et al. (2019) estudaram formas de possibilitar usos alternativos para os resíduos de EPS a fim de diminuir seu descarte no ambiente e agregar valor para que

a reciclagem se torne mais atrativa. No estudo em questão, o objetivo foi utilizar o resíduo de EPS na base de uma tinta esmalte à prova d'água para construção. Para isso, foram analisados os efeitos do uso do resíduo de EPS dissolvido com solventes ecológicos em uma tinta impermeável.

Os resíduos utilizados para os testes foram coletados de embalagens de aparelhos elétricos e de construção. Não utilizaram resíduos provenientes de aterros sanitários por conta do seu alto grau de contaminação.

Para os testes, a primeira etapa foi dissolver os resíduos de EPS. Foram testadas diferentes amostras nas quais a proporção dos solventes foi alterada na busca da formulação mais eficiente. Os solventes testados foram o limoneno, como solvente natural e ecologicamente correto; acetato de metila, comumente utilizado como solvente para tintas; o etanol; e a acetona. As amostras que demonstraram maior viabilidade foram a que continham EPS, d-limoneno e acetato de metila. O acetato de metila teve que ser adicionado para melhorar a solubilidade, viscosidade e tempo de secagem da tinta produzida. Esta mistura foi capaz de dissolver o resíduo e apresentou viscosidade aparentemente adequada, além de ter formado filme sólido e impermeável.

Depois de selecionadas, as amostras passaram pela última fase de testes a fim de determinar qual a melhor proporção entre os solventes, além de validar a viabilidade do uso de tintas com esta natureza. Nesta etapa, foram adicionados os outros componentes necessários para as tintas: resina, solvente, pigmentos e outros aditivos. Para os pigmentos, foram testados dois produtos: dióxido de manganês, comumente utilizado para esta finalidade e pigmentos naturais, a fim de criar uma tinta ainda mais ecológica. Com as misturas prontas, elas foram aplicadas em madeira, metal, vidro e concreto para serem testadas.

Após realizar os testes, o estudo concluiu que a produção deste tipo de revestimento à prova d'água é uma alternativa viável, ecológica e sustentável. Os melhores resultados foram obtidos com a seguinte proporção: 1 EPS : 2,5 d-limoneno : 2,5 acetato de metila. Para o pigmento, não foi possível utilizar os naturais, uma vez que não apresentaram opacidade e impermeabilidade adequadas. Sendo assim, o pigmento com melhor resultado foi o dióxido de manganês. Esta mistura, junto com

os outros componentes necessários para a tinta, possui opacidade muito boa, aderência, impermeabilidade e odor cítrico (BELLON et al. 2019).

DISCUSSÃO

1. Estado Atual da Reciclagem do EPS

Como visto na literatura, o volume de EPS utilizado deve continuar aumentando e, apesar de o EPS ser um material totalmente reciclável, grande parte do volume de seus resíduos vai parar em aterros sanitários ou lugares inapropriados. Sendo assim, é fundamental desenvolver alternativas viáveis para que os problemas causados pelo descarte incorreto deste material diminuam. A maior dificuldade atualmente para que a reciclagem do EPS se torne mais comum, é a sua baixa densidade, que torna o processo muito custoso devido ao grande volume versus pouco peso de PS. Com isso, muitas vezes, este processo é inviabilizado economicamente, uma vez que o material virgem é relativamente barato. Além disso, a reciclagem do EPS, quando é feita, geralmente passa por processos prejudiciais ao meio ambiente.

Existem diversas maneiras de se reciclar o EPS. Atualmente, as formas mais comuns são a reciclagem mecânica, a térmica e a dissolução feita com solventes derivados de petróleo. No caso da primeira, apesar de ser um método relativamente barato e simples, de forma geral, as propriedades mecânicas do material reciclado são piores do que as do PS virgem, sendo necessária a adição de fases de reforço, plastificantes ou tenacificantes. No caso da reciclagem por compactação térmica, apesar de bastante simples, causa danos ao meio ambiente e os materiais reciclados resultantes apresentam qualidade menor, devido à degradação do polímero durante o aquecimento (LIM; CHOI; HWANG, 2003). Já no processo por dissolução, a grande desvantagem é a utilização de solventes não sustentáveis. Existem alguns estudos sobre o uso de solventes naturais para este tipo de reciclagem. Entretanto, a maioria deles utiliza o solvente d-limoneno. Que, apesar de ter resultados efetivos na solubilidade do material, é um solvente caro e com baixo rendimento, o que, muitas vezes, inviabiliza economicamente a reciclagem a nível industrial.

O processo de dissolução, apesar da desvantagem apresentada, possui uma grande vantagem em relação aos outros métodos. É possível utilizar solventes que dissolvam apenas o EPS. Sendo assim, outros materiais que estejam presentes, como etiquetas e rótulos são facilmente removidos por filtração.

Portanto, no presente trabalho, foi realizado um levantamento bibliográfico de possíveis métodos alternativos de reciclagem de EPS por dissolução utilizando solventes não agressivos ao meio ambiente que sejam mais comuns e baratos. Pelo fato desses estudos alternativos ainda não serem muito comuns, o objetivo deste trabalho foi reunir informações sobre estes métodos para que, no futuro, esses estudos possam ser aprofundados a fim de vencer suas respectivas limitações e tornar a reciclagem do EPS mais atrativa e difundida.

2. **Métodos de Dissolução**

Dentre os estudos analisados, existem diferentes objetivos entre os autores. *Hattori (2015)* buscou novos solventes naturais, além do d-limoneno, e que fossem abundantes na natureza, com o objetivo de diminuir o custo da reciclagem para se obter novamente o PS. Seus resultados foram satisfatórios. Apesar de não apresentarem a mesma eficiência para a dissolução do EPS do que solventes comuns como o tolueno, foi possível realizar a reciclagem, sendo que o óleo de eucalipto apresentou maior eficiência. O produto reciclado obtido possui peso molecular um pouco menor, porém com características mecânicas muito parecidas com as do PS virgem e com a grande vantagem de ser um processo não agressivo ao meio ambiente. No estudo, o autor não detalha os resultados dos testes de caracterização realizados, entretanto descreve que o material obtido possui praticamente os mesmos valores de módulo de elasticidade e temperatura de transição vítreia do que os resultados obtidos por *Noguchi et al. (1997)* com o uso de d-limoneno.

Gil-Jasso, et al. (2018) também buscaram realizar a reciclagem com solventes comerciais, que seriam facilmente encontrados e com baixo custo, a fim de se obter PS de maneira econômica e tecnicamente viável. Assim como *Hattori (2015)* um dos óleos estudados foi o de eucalipto. Este óleo proporcionou o material mais puro, foi o mais fácil de recuperar e foi o segundo mais rápido na dissolução do resíduo, apenas atrás do óleo de anis estrelado. Com este estudo, os autores também obtiveram resultados satisfatórios, que indicam que esta pode ser uma boa alternativa para a reciclagem do EPS. As aplicações sugeridas pelos autores para o material obtido foram bastões, tintas e adesivos.

Comparando os resultados deste estudo, com o de *Noguchi et al.* (1997) que utilizaram d-limoneno, é possível afirmar que o tempo de dissolução utilizando os óleos comerciais foi menor do que quando se utilizou d-limoneno.

Considerando os pontos levantados, os resultados obtidos por *Gil-Jasso, et al.* (2018) na dissolução de EPS usando óleos essenciais como solventes foram bastante promissores. Entretanto, neste caso, as propriedades mecânicas, como o módulo de elasticidade, e a propriedade de inflamabilidade do material obtido não foram estudadas. Sendo assim, é necessário que haja aprofundamento de estudos desta técnica para se afirmar que este processo de reciclagem pode ser utilizado em larga escala a fim de se obter material apto a substituir o PS virgem (*GIL-JASSO et al.*, 2018).

Apesar disso, levando-se em conta que *Hattori* (2015) também fez um processo de solubilização com o óleo de eucalipto e obteve um produto com propriedades mecânicas satisfatórias, há um bom indício de que isso também ocorrerá para o material obtido pela técnica estudada por *Gil-Jasso, et al.* (2018), que também baseia-se no uso de óleo de eucalipto.

É importante ressaltar que os dois trabalhos foram desenvolvidos com técnicas de recuperação do PS distintas. *Hattori* (2015) utilizou destilação a vapor, enquanto *Gil-Jasso, et al.* (2018) utilizaram adição de metanol. Considerando que ambos os estudos obtiveram resultados satisfatórios para a reciclagem do PS, seria interessante realizar uma análise econômica e técnica de qual método é mais barato, simples e eficiente para ser aplicado a nível industrial.

Mumbach, Bolzan e Machado (2020) estudaram uma técnica diferente para a reciclagem sustentável do EPS. Seu objetivo foi criar um ciclo fechado de reciclagem, utilizando o próprio monômero de estireno como solvente e, posteriormente, incorporando-o à cadeia polimérica e obtendo PS reciclado de forma que possa ser expandido novamente. Depois do processo e após analisar as caracterizações realizadas, os autores concluíram que esta técnica foi efetiva para a reciclagem do EPS. Uma das grandes vantagens é que, por se utilizar o próprio monômero de estireno como solvente e depois incorporá-lo ao material, a etapa de dissociação do solvente com o material não é mais necessária, sendo que esta é uma das fases que dificultam técnica e economicamente os outros métodos convencionais. Além disso,

não há formação de subprodutos. Com relação à qualidade do material obtido, os autores afirmam que foi adequada e que 92% das partículas de PS alcançaram o tamanho necessário para a reexpansão, podendo ser aplicadas em diversos usos do EPS virgem. Este método parece muito promissor, entretanto, é importante considerar que o processo foi feito em escala laboratorial, sendo necessário aprofundar o entendimento dos resultados a um nível industrial para confirmar sua viabilidade técnica e econômica.

Além disso, o solvente utilizado para o ciclo fechado de reciclagem não é obtido de forma natural. Por ter como fonte o etileno e o benzeno, produtos derivados do petróleo, usar o monômero de estireno como solvente acaba não sendo a opção mais sustentável possível.

Cunha et al. (2021), por sua vez decidiram estudar uma nova forma de reciclagem de EPS que fosse, não apenas sustentável, mas que agregasse valor ao produto final, a fim de viabilizar economicamente a reciclagem. O trabalho baseou-se na reciclagem com utilização de solventes baratos e renováveis para a obtenção de nanopartículas de poliestireno que tivessem propriedades satisfatórias para aplicações em aditivos biocombustíveis, nanofibras de PS, fármacos e membranas.

A técnica utilizada foi a dissolução, seguida por nanoprecipitação. Analisando os resultados, observou-se que alguns fatores influenciam no tamanho das partículas obtidas:

- Concentração de EPS: quanto menor a concentração de EPS na solução, menor o tamanho das partículas resultantes;
- Viscosidade da solução: quanto menor a viscosidade, menor o tamanho das partículas resultantes;
- Velocidade de Agitação: quanto maior a velocidade, menor o tamanho das partículas resultantes;
- Razão Solvente/Não Solvente: quanto maior a razão, menor o tamanho das partículas resultantes.

Além disso, outra relação analisada foi a de que quanto menor a concentração de EPS na solução, menor o peso molecular do material obtido. Este fenômeno também foi observado no estudo de *Mumbach, Bolzan e Machado (2020)*.

Outras análises, como dos espectros de FTIR, DRX e DSC indicaram que o material obtido possui características muito semelhantes às do EPS. Esta técnica, além de utilizar solvente biodegradável com custo menor do que o d-limoneno (foi usado o acetato de etila como solvente), foi capaz de gerar um produto com a mesma estrutura do EPS original e com propriedades térmicas muito semelhantes, porém com valor agregado maior do que os produtos reciclados com as técnicas comuns. Portanto, demonstrou-se como uma boa alternativa para a reciclagem sustentável do EPS, uma vez que, quanto mais puro, livre de impurezas e com características próximas ao produto padrão, maiores são suas possibilidades de aplicação. Os autores não abordaram a taxa de possível recuperação do solvente utilizado, informação que seria interessante um aprofundamento nisso para se mensurar o potencial desta técnica.

Pineda-Reyes et al (2020) também buscaram uma técnica para obtenção de nanopartículas de PS a partir de resíduos de EPS. No entanto, o método utilizado neste caso foi o de emulsificação-difusão. Assim como no estudo de *Cunha et al.* (2021), o solvente utilizado foi o acetato de etila. Como resultados, os autores também consideraram que a técnica foi satisfatória para a produção de nanopartículas de PS com alta concentração e alto rendimento de processo. Além disso, demonstrou potencial de ser escalado para usos industriais por conta de sua alta reprodutibilidade e versatilidade, sendo que o material resultante poderia ser utilizado em aplicações da construção civil, como em placas de gesso.

Mangalara and Varughese (2016) fizeram também um estudo da técnica de emulsificação-difusão para obtenção de nanopartículas de PS. Entretanto, a diferença é que o solvente utilizado foi o d-limoneno, que, apesar de mais caro, é mais sustentável.

Na Tabela 8 encontra-se a comparação entre alguns resultados obtidos a partir das três técnicas de obtenção de nanopartículas apresentadas.

Tabela 8 - Comparação de resultados das técnicas descritas para obtenção de nanopartículas de PS.

Métrica	Nanoprecipitação	Emulsificação - Difusão (acetato de etila)	Emulsificação - Difusão (d-limoneno)
Tamanho Médio de Partícula	401nm	225,8nm*	2780nm
Polidispersividade	0,11	0,158	Baixa a concentrações altas de PVA (Não Especificada)
Taxa Recuperação do Solvente	Não Informado	85%	70%

*este resultado foi o tamanho mínimo obtido no estudo

Fonte: CUNHA et al., 2021; PINEDA-REYES et al., 2020; MANGALARA e VARUGHESE, 2016

Observando-se a comparação entre os estudos, é possível perceber que os dois trabalhos que utilizaram como solvente o acetato de etila, obtiveram partículas menores e com baixa polidispersividade. Entretanto, a técnica que utiliza o d-limoneno também apresentou resultados satisfatórios, ainda mais quando se leva em conta a sua maior sustentabilidade. Além disso, é possível otimizar o tamanho de partículas a partir de estudos aprofundados para controlar as variáveis de processo (MANGALARA e VARUGHESE, 2016).

Por fim, um último estudo foi descrito. Este, de *Bellon et al.*, (2019), baseia-se em viabilizar um uso alternativo ao resíduo de EPS reciclado. No caso, utilizar resíduo de EPS, dissolvido em solventes ecológicos, na produção de uma tinta esmalte à prova d'água para construções.

Como resultado, obtiveram uma tinta impermeável a partir da dissolução de EPS com d-limoneno e acetato de metila. O acetato de metila, apesar de não ser uma solução ecológica, precisou ser adicionado para melhorar a solubilidade, viscosidade e tempo de secagem da tinta produzida. Para o pigmento, a solução de pigmentos naturais não obteve sucesso, sendo necessário manter a utilização de dióxido de manganês, produto geralmente aplicado para estes fins.

O estudo demonstrou ser uma aplicação viável e mais ecológica para a produção deste tipo de produto. Entretanto, apesar de já ser um avanço na área,

existem algumas limitações que devem ser estudadas mais profundamente a fim de tornar o processo ainda mais atrativo e sustentável. A primeira delas foi a utilização de resíduos provenientes apenas de fontes com baixa contaminação, excluindo-se, por exemplo, os resíduos provenientes de aterros sanitários, onde está grande parte do depósito destes materiais. Além disso, foi necessário utilizar insumos não sustentáveis, como o acetato de metila e os pigmentos não naturais. Como próximos passos para os estudos de viabilidade desta aplicação, seria interessante buscar alternativas para estes compostos.

2.1. Vantagens e Desvantagens de cada Método

2.1.1. Método de Dissolução com Solventes Alternativos para Obtenção de PS Reciclado

Vantagens: método sustentável; as propriedades mecânicas dos materiais resultantes foram mantidas; uso de solventes alternativos mais baratos (em comparação ao d-limoneno).

Desvantagens: eficiência abaixo da obtida com os solventes derivados de petróleo; leve diminuição do peso molecular no material reciclado.

2.1.2. Método de Reciclagem com Dissolução em Ciclo Fechado

Vantagens: é feito um ciclo fechado, obtendo-se PS que pode ser expandido novamente; não há necessidade de etapa de recuperação do PS; não há formação de subprodutos e, consequentemente, possível poluição secundária; possibilidade de aplicação do material obtido no segmento da indústria civil, que tende a crescer.

Desvantagens: utilização de estireno como solvente, que é derivado do petróleo.

2.1.3. Método de Obtenção de Nanopartículas de PS

Vantagens: agrega-se valor ao produto final; ampla variedade de aplicações, inclusive no segmento da indústria civil, que tende a crescer.

Desvantagens: não é possível recuperar todo o solvente utilizado.

2.1.4. Método de Obtenção de Tinta Impermeável

Vantagens: agrega-se valor ao produto final; utilização na indústria civil, que tende a crescer.

Desvantagens: nem todos os compostos utilizados são sustentáveis e ecológicos; aplicação bastante específica, que pode ser relativamente restrita.

3. Limitações Gerais

Os resultados dos estudos apresentados são bastante satisfatórios e animadores. Entretanto, é preciso ter em mente que eles possuem algumas limitações. Este campo de estudo ainda não está tão desenvolvido, sendo que existem poucos trabalhos de estudo de alternativas sustentáveis para a reciclagem dos resíduos de EPS utilizando solventes ecológicos além do d-limoneno, que ainda não se apresenta como uma solução viável em larga escala por conta de seu alto custo. Portanto, os estudos são recentes e precisam ser aprofundados para que algumas respostas sejam obtidas. Uma delas, comum a todos os estudos citados, é o fato de terem sido feitos em escala laboratorial. Portanto, é importante testar como seriam os resultados a uma escala industrial, quais parâmetros teriam que ser mudados ou otimizados e se as técnicas seriam viáveis e atrativas para as empresas.

Outro ponto não abordado é o custo destes procedimentos e valor dos materiais obtidos. Como visto, há mais de uma forma de se realizar procedimentos parecidos, chegando a resultados próximos. Sendo assim, um critério importante a ser levado em conta para o sucesso de suas aplicações, é o valor de cada um deles, para que se possa realizar uma análise de custo-benefício, comparando-se entre as técnicas que resultam nos mesmos materiais e até entre as que não resultam. Isso

porque os métodos que geram nanopartículas e a tinta impermeável, por exemplo, baseiam-se no objetivo de agregar valor ao produto final. Portanto, é importante entender quanto valor é agregado para que se possa escolher qual método é o mais adequado para a finalidade desejada.

Outra questão importante a ser abordada é a qualidade do resíduo que pode ser utilizado. Todos os artigos citados que falaram sobre a origem do resíduo de EPS estudado, usaram resíduos de embalagens, que possuem taxa menor de contaminação. Entretanto, atualmente a maior parte dos resíduos de EPS encontra-se em aterros sanitários ou em locais de despejo ainda mais inapropriados. Os resíduos destes locais apresentam alta contaminação, porém não devem ser descartados da possibilidade de reciclagem, uma vez que são muito volumosos e que estima-se que este material demore aproximadamente 150 anos para se decompor. Sendo assim, todo o EPS já produzido no mundo e que não tenha sido reciclado, ainda não foi decomposto. Portanto, uma solução que envolva também os resíduos que apresentam maior taxa de contaminação seria extremamente útil.

CONCLUSÕES

No presente trabalho, buscou-se mostrar alternativas sustentáveis para a reciclagem de EPS por dissolução, visto que este material é amplamente utilizado, ocupa um volume enorme, demora centenas de anos para se degradar e, na maioria das vezes, ainda não é reciclado. Além disso, quando é reciclado, normalmente os processos empregados impactam negativamente o meio ambiente.

Ainda não existem muitos estudos disponíveis sobre este tema, a maioria sendo recente e com algumas limitações. Entretanto, com eles já é possível ter um direcionamento de técnicas que podem ser muito eficazes e revolucionar esse aspecto do ciclo de vida do EPS.

Considerando estas questões, conclui-se que:

- Existem diferentes formas de se realizar a dissolução do resíduo de EPS. A escolha do método vai depender do material resultante que se deseja obter e da capacidade técnica e econômica da recicladora;

- Para a obtenção de PS reciclado, o óleo de eucalipto demonstrou-se como uma boa opção aos solventes derivados do petróleo, por ser sustentável e não tóxico, e ao d-limoneno, por ser mais barato;
- Para a obtenção de EPS reciclado, a reciclagem em ciclo fechado utilizando o estireno como solvente obteve sucesso;
- Para obtenção de produtos com maior valor agregado, foram discutidos os métodos de formação de nanopartículas de PS e utilização de EPS reciclado como base para uma tinta à prova d'água. Estes métodos também obtiveram sucesso, entretanto ainda não são as melhores opções do ponto de vista ambiental;
- Todos os estudos discutidos foram feitos em pequena escala, sendo necessários experimentos futuros aprofundando a viabilidade de aplicar tais métodos a nível industrial;
- O uso de produtos feitos de EPS tende a aumentar nos próximos anos. Entretanto, a taxa de reciclagem do mesmo não acompanha este movimento. É extremamente necessário que as organizações envolvidas no ciclo de vida do EPS realizem mais esforços a fim de destinar adequadamente os resíduos, evitando que o problema causado pelos grandes volumes de material descartado continue aumentando. Isso estende-se desde a procura por materiais alternativos a ele, passando pelo descarte e logística reversa adequados, incluindo também alternativas de reciclagem sustentáveis do ponto de vista ambiental e econômico e, ainda, a disseminação de conhecimento. Grande parte da população ainda acredita que o EPS não seja reciclável e um dos fatores que causam isso é a baixa quantidade de pontos de coleta que aceitem este material, consequentemente aumentando ainda mais o descarte incorreto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Perfil 2019. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/publicacoes/>>. Acesso em: 28 nov. 2020.

ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Conceitos Básicos sobre Materiais Plásticos. Disponível em <http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/materiais_plasticos_para_site_vf_2.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2020.

ABIPLAST - Associação Brasileira Da Indústria do Plástico. Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico - Perfil 2018. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/publicacoes/>>. Acesso em: 25 nov. 2020.

ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico - Perfil 2016. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/publicacoes/>>. Acesso em: 22 nov. 2020.

ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico - Perfil 2015. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/publicacoes/>>. Acesso em: 21 nov. 2020.

ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. Preview 2020. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/publicacoes/preview-2020/>>. Acesso em: 23 jun. 2021.

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

BARTOLOMEI, S. S. Compósitos de poliestireno expandido reciclado com solvente biodegradável e plastificado com glicerol para impressão 3D: processamento e caracterizações, 2020. Dissertação de Doutorado - Escola Politécnica da USP. [Orientador: Prof. Dr. Helio Wiebeck]

BELLON, D. et al. Effect of expanded polystyrene waste in the creation of waterproofing paint. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019.

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

BORSOI, C. Compósitos de poliestireno e poliestireno expandido reciclado reforçado com fibras de curauá: propriedades e degradação. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul, 2012.

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

BRYDSON, J. A. *Plastics Based on Styrene*. In: *Plastics Materials*. 6th. ed. Oxford: British Plastics and Rubber, 1995. p. 410–448.

CANEVAROLO JR.; SEBASTIÃO. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros, São Paulo: Artiliber Editora, 2006, 282,p.

CELLA, R.F. Avaliação Da Viabilidade Técnica De Processos De Reciclagem De Espuma Semirrígida De Poliestireno Por Meio Da Dissolução, 2017. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

CELLA, R. F. et al. Polystyrene recycling processes by dissolution in ethyl acetate. Journal of Applied Polymer Science, v. 135, n. 18, p. 1–7, 2018.

CHEMICALDICTIONARY - Chemical Dictionary Online. Disponível em: <www.chemicaldictionary.org>. Acesso em 20 nov. 2020.

CUNHA, R. S. et al. A comprehensive investigation of waste expanded polystyrene recycling by dissolution technique combined with nanoprecipitation. Elsevier. Florianópolis, 2021.

EPS BRASIL – Comissão Setorial ABIQUIM. Reciclagem do EPS. Disponível em: <<http://www.epsbrasil.eco.br/sustentabilidade.html>>. Acesso em: 30 nov. 2020.

EPS BRASIL – Comissão Setorial ABIQUIM. Disponível em: <<http://www.epsbrasil.eco.br/noticia/view/38/reciclagem-e-transformacao-do-eps-pos-consumo-em-novos-produtos-e-solucoes.html>>. Acesso em: 22 nov. 2020.

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

FLORIDACHEMICAL – Florida Chemical Company, Inc. d-Limonene Chemical Constants. United States of America. Disponível em: <www.floridachemical.com>. Acesso em: 20 nov. 2020.

GARCÍA, M. T. et al. Recycling extruded polystyrene by dissolution with suitable 145 solvents. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, v. 11, n. 1, p. 2–5, 2009a.

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

GARRETT, R. Acetato de etila. Química nova interativa - Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <<http://qnint.sbrq.org.br>>. Acesso em: 22 nov. 2020.

GIL-JASSO, N. D. et al. Dissolution and recovery of waste expanded polystyrene using alternative essential oils. Elsevier, 2018.

GORNI, A. A. A Evolução dos Materiais Poliméricos ao Longo do Tempo. Disponível em: <www.ingaprojetos.com.br>. Acesso em: 21 nov. 2020.

GRAND VIEW RESEARCH. Expanded Polystyrene Market Size, Share & Trends Analysis Report by Product (White, Grey), by Application (Construction, Automotive, Packaging), by Region (APAC, Europe), and Segment Forecasts, 2021 – 2028. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/expanded-polystyrene-eps-market>>. Acesso em: 23 jun. 2021.

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

HAGE JUNIOR, E. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. Polímeros: Ciência e Tecnologia, p. 6–9, 1998.

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

HATTORI, K. Recycling of Expanded Polystyrene Using Natural Solvents, Recycling Materials Based on Environmentally Friendly Techniques. 2015.

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

INNOVA. Cadeia Petroquímica. Disponível em: <<https://innova.com.br/wp-content/uploads/2019/06/a-cadeia-petroquimica.pdf>>. Acesso em 27 jun. 2021.

ISOTERM. Diferença do XPS e EPS. Disponível em: <<http://isoterm.com.br/blog/diferenca-do-xps-e-eps/>>. Acesso em: 26 nov. 2020.

JIANG, L. *et al.* Direct introduction of elemental sulfur into polystyrene: A new method of preparing polymeric materials with both high refractive index and Abbe number. Polymer, v. 180, n.10, p. 121715, 2019.

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

KLODT, R.; GOUGEON, B. Particle Foam Based on Expandable Polystyrene (EPS). In: SCHEIRS, J.; PRIDDY, D. Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers. John Wiley & Sons, p.165-231, 2003.

KNAUF ISOPOR. Ciclo do EPS Isopor®. Disponível em: <<https://www.isopor.com.br/#ciclo-reciclagem>>. Acesso em: 23 jun. 2021.

LIM, J.; CHOI, H.; HWANG, B. A Study on the Various Volume Reducing Methods for Wasted EPS Foam. Korea Science, p. 165-169, 2003. Disponível em: <<https://www.koreascience.or.kr/article/CFKO200324737495063.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

MAESTRO VIRTUALE. Acetato de Etila: estrutura, propriedades, síntese, usos. Disponível em: <<https://maestrovirtuale.com/acetato-de-etila-estrutura-propriedades-sintese-usos/>>. Acesso em: 26 nov. 2020.

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.

MALERE, C. P. R. Síntese e Caracterização de Padrão de Poliestireno para Cromatografia de Permeação em Gel através da Polimerização via Radical Livre Controlada mediada por Radicais Nitróxidos, 2011. 3 p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. [Orientadora: Profa . Dra.: Liliane Maria Ferrareso Lona]

MANGALARA, S. C. H., VARUGHESE, S. Green recycling approach to obtain nano- and microparticles from expanded polystyrene waste. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 6095–6100, 2016.

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

MEIWA. Sustentabilidade. Disponível em: <<https://www.meiwa.com.br/sustentabilidade/>>. Acesso em: 22 jun. 2021.

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

MONTENEGRO, R. S. P.; SERFATY, M. E. Aspectos Gerais do Poliestireno. BNDES - Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social. São Paulo, 2002. Disponível em: <https://web.bnDES.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2350/1/BS%202016%20Aspectos%20Gerais%20do%20Poliestireno_P.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2020.

MUMBACH, G. D.; BOLZAN, A.; MACHADO, R. A. F. A closed-loop process design for recycling expanded polystyrene waste by dissolution and polymerization. Department of Chemical Engineering and Food Engineering, Federal University of Santa Catarina, UFSC. Florianópolis. 2020.

MUNDO ISOPOR. EPS Isopor® E XPS: Entenda As Diferenças E Semelhanças. Disponível em: <<https://www.mundoisopor.com.br/mercado/entenda-as-diferencias-entre-eps-isopor-e-xps>>. Acesso em: 23 jun. 2021.

NIST – National Institute of Standards and Technology. Limonene. United States of America. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov>>. Acesso em: 20 nov. 2020.

NOGUCHI T. *et al.* A new recycling system for expanded polystyrene using a natural solvent. Part 1. A new recycling technique. *Packaging Technology and Science*, v. 11, p. 19–27. 1997.

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

PINEDA-REYES, A. M. *et al.* Implementation of the emulsification-diffusion method by solvent displacement for polystyrene nanoparticles prepared from recycled material. Royal Society of Chemistry. 2020.

QUÍMICA Nova Interativa – Sociedade Brasileira de Química. Limoneno. Disponível em: <http://qni.sbr.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=7zA_rLEjcuDvR58Tfp6Ekoe7hKlpSt74wAMKPrF03jGpuPsXRZFHsDt6ytFWPmqJ2IVV6GC9ICW6yIY_gpQVg==>. Acesso em: 30 nov. 2020.

SANTA LUZIA. Sustentabilidade por Princípio. Disponível em: <<https://www.santaluziamolduras.com.br/sustentabilidade/por-princípio>>. Acesso em 23 jun. 2021.

SARKIS, C. E. Reciclagem De Poliestireno Expandido (EPS) Para Uso na Fabricação De Perfilados De Poliestireno (PS). Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

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

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

SINGHAL, R.; ISHITA, I.; SOW, P. K. Integrated Polymer Dissolution and Solution Blow Spinning Coupled with Solvent Recovery for Expanded Polystyrene Recycling. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 27, n. 6, p. 1240–1251, 2019.

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

TERMOTÉCNICA. Programa Reciclar EPS. Disponível em: <<http://www.termotecnica.ind.br/sustentabilidade-reciclagem-de-eps>>. Acesso em: 23 nov. 2020.

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

UNIVASF. Plástico ABS: você sabe onde ele está presente e do que é feito?. Disponível em: <<https://portais.univasf.edu.br/sustentabilidade/noticias-sustentaveis/plastico-abs-voce-sabe-onde-ele-esta-presente-e-do-que-e-feito>>. Acesso em: 22 jun. 2021.

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

WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de Engenharia*. 1 a ed. São Paulo: Artliber Editora, 2012.

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

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

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

WÜNSCH, J. R. *Polystyrene: Synthesis, Production and Applications*. 1. ed. Shropshire: Rapra, 2000.)

YOSHIDA, E.; TERADA, Y. Micelle formation of a nonamphiphilic poly(vinylphenol)-block-polystyrene diblock copolymer in ethyl acetate. *Colloid and Polymer Science*, v. 283, n. 11, p. 1190–1196, 2005.

ZURICH TERMOPLÁSTICOS. Classificação do Plástico para Reciclagem, 2018. Disponível em: <<https://www.injecodeplasticos.com.br/classificacao-do-plastico-para-reciclagem/>>. Acesso em: 29 nov. 2020.