

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Luanna de Freitas Farinha

**PROPOSTA DE PLANO DE RECICLAGEM DO ISOPOR EM SÃO
CARLOS ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DO D-LIMONENO COMO
ESTRATÉGIA PARA ECONOMIA CIRCULAR**

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos para
obtenção do Bacharelado em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. André Bernardo

**São Carlos
2024**

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 09 de setembro de 2024 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. André Bernardo, DEQ/UFSCar

Convidado: Profa. Dra. Vadila Giovana Guerra Bettega, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Profa. Dra. Adriana Paula Ferreira Palhares, DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à minha família, por segurarem a minha mão nos momentos mais difíceis, por me apoiarem incondicionalmente desde o primeiro dia dessa jornada. Adriana, minha mãe, é exemplo de coragem e força. Silvio, meu pai, é exemplo de honestidade e dedicação. Meu irmão, Vinicius, é minha referência e companhia a cada passo, meu guia.

Agradeço aos professores do DEQ/UFSCar, em especial ao meu orientador Prof. André Bernardo pelo apoio, paciência e compreensão em cada etapa. Seus ensinamentos ficarão guardados com carinho na minha memória.

Deixo também meu mais sincero agradecimento à minha segunda família, a que formei em São Carlos, essa cidade maravilhosa. Em especial, à Maria Julia, Diego, Giovanna, Pedro, Anna Julia, Luiza, Luana, Laura, Gabriele e Vitor Ikeda. Vocês não imaginam a alegria que trouxeram para a minha vida. Sem cada um de vocês eu não teria chegado até aqui, muito obrigada.

Agradeço aos colegas e amigos que fiz nos muitos projetos de extensão, ONGs e projetos sociais que participei. Em especial, à família TETO, onde encontrei e construí lares, além de momentos inesquecíveis.

Agradeço a cada um que me apoiou ao longo desses anos, caminhando e aprendendo juntos, contribuindo para o meu crescimento pessoal e profissional. Espero poder retribuir todo o carinho que recebi e ajudá-los a superar os desafios, assim como têm me ajudado.

RESUMO

A crescente preocupação com o descarte de resíduos plásticos e seus efeitos ambientais adversos estimula a busca por soluções de reciclagem mais eficientes e sustentáveis. Neste contexto, este trabalho propôs um plano de reciclagem para o poliestireno expandido (EPS) em São Carlos, com foco no dimensionamento do processo de dissolução em d-limoneno, separação e recuperação do solvente, visando a redução do impacto ambiental associado à sua produção e descarte inadequado. Para alcançar os objetivos propostos, foram realizadas modelagens e simulações no *software* Aspen Plus, considerando diferentes pressões no evaporador (0,1 bar e 0,01 bar) para atingir a separação teórica requerida. Os resultados indicaram que a configuração de alto vácuo (0,01 bar) foi a única capaz de alcançar a pureza ideal na corrente de EPS reciclado (0,4% de solvente residual em peso), exigindo um controle rigoroso de pressão e temperatura para garantir a eficácia da separação. Embora desafiadores, os resultados mostraram-se promissores, principalmente no que diz respeito ao impacto ambiental reduzido que esse tipo de reciclagem apresenta quando comparado à produção de resina virgem ou à reciclagem mecânica.

Palavras-chave: Reciclagem. Poliestireno expandido. D-limoneno. Simulação. Impacto ambiental.

ABSTRACT

The growing concern about the disposal of plastic waste and its adverse environmental effects drives the search for more efficient and sustainable recycling solutions. In this context, this paper proposed a recycling plan for expanded polystyrene (EPS) in São Carlos, focusing on the dimensioning of the dissolution process in d-limonene, separation and recovery of the solvent, aiming to reduce the environmental impact associated with its production and inappropriate disposal. In order to achieve the proposed objectives, modeling and simulations were executed in the Aspen Plus software, considering different evaporator pressures (0.1 bar and 0.01 bar) to achieve the required theoretical separation. The results indicated that the high vacuum configuration (0.01 bar) was the only one capable of achieving the ideal purity in the recycled EPS stream (0.4% residual solvent by weight), demanding strict pressure and temperature control to ensure the effectiveness of the separation. Although challenging, the results proved promising, particularly regarding the reduced environmental impact of this type of recycling when compared to the virgin resin production or to mechanical recycling.

Keywords: Recycling. Expanded polystyrene. D-limonene. Simulation. Environmental impact.

SUMÁRIO

Banca Examinadora.....	i
Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Lista de Ilustrações.....	vii
Lista de Tabelas.....	ix
1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 - Poliestireno expandido (EPS).....	3
2.1.1 - Aplicações e mercado.....	6
2.1.2 - Impacto Ambiental.....	8
2.1.3 - Reciclagem do Poliestireno e Logística Reversa.....	9
2.1.3.1 - Panorama Nacional.....	16
2.1.3.2 - Panorama Estadual.....	19
2.1.3.3 - Panorama Municipal.....	19
2.2 - D-limoneno.....	21
2.2.1 - Aplicações e mercado.....	23
2.3 - Reciclagem do EPS utilizando D-limoneno.....	24
2.3.1 - Projeto Orange R-Net.....	26
2.3.2 - Outras patentes.....	30
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 - Primeira simulação.....	36
3.2 - Segunda simulação.....	37
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
4.1 - Primeira simulação.....	38

4.2 - Segunda simulação.....	41
4.2.1 - Dimensionamento dos equipamentos.....	44
5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	47
5.1 - Conclusões.....	47
3.2 - Sugestões para trabalhos futuros.....	48
REFERÊNCIAS.....	49

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Estruturas do Estireno (vinil-benzeno) e Poliestireno.	3
Figura 2	Fotografia de 1948 das espumas de poliestireno (<i>Styropor</i> TM) da BASF.	4
Figura 3	Consumo global de Poliestireno.	7
Figura 4	Dados de mercado do EPS no Brasil (1991-2021).	8
Figura 5	Símbolo de reciclagem do poliestireno.	11
Figura 6	Organograma da cadeia produtiva e reciclagem do plástico.	12
Figura 7	Etapas da reciclagem mecânica do EPS: (1) Coleta, (2) Trituração e aglutinação, (3) Moagem, (4) Extrusão, (5) Secagem e granulação.	13
Figura 8	Percentual de municípios por estado com disposição final adequada de resíduos sólidos urbanos em 2019.	17
Figura 9	Composição do material seco recuperado em 2019.	17
Figura 10	Quantidade de Pontos de Entrega Voluntária (PEVs) por estado em 2020.	18
Figura 11	Situação dos municípios de São Paulo quanto a disposição final dos resíduos: verde para adequados, vermelho para inadequados e azul para não declarantes.	19
Figura 12	Mapa dos ecopontos do município de São Carlos em 2022.	21
Figura 13	Isômeros do limoneno: L-limoneno (à esquerda) e D-limoneno (à direita).	21
Figura 14	Processamento da laranja e seus subprodutos.	22
Figura 15	Cinturão citrícola e suas regiões.	24
Figura 16	Processo de dissolução de um bloco de EPS por d-limoneno em diferentes tempos: 0, 30 e 180 segundos.	25
Figura 17	Diagrama do fluxo de processo Orange R-Net.	27
Figura 18	Comparativo da emissão de CO ₂ para os diferentes tipos de obtenção de EPS.	28
Figura 19	Fluxograma do processo de reciclagem do poliestireno com d-limoneno patenteada (projeto Orange R-Net).	29

Figura 20	Fluxograma do processo de recuperação do poliestireno com uso de solvente e CO ₂ supercrítico.	31
Figura 21	Fluxograma simplificado do processo com destaque (em verde) para as etapas envolvidas na simulação.	35
Figura 22	Simulação do processo no Aspen Plus com a pressão de operação do evaporador de 0,1 bar.	37
Figura 23	Simulação do processo no Aspen Plus com a pressão de operação do evaporador de 0,01 bar.	38
Quadro 1	Proposta de escala para a troca de contêineres de EPS dissolvido.	33
Quadro 2	Caracterização das correntes da primeira simulação.	39
Quadro 3	Caracterização das correntes da segunda simulação.	42
Quadro 4	Dimensionamento dos trocadores de calor calculado no Aspen Plus.	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades físico-químicas do Poliestireno Expandido.	5
Tabela 2	Propriedades físicas do D-limoneno.	22
Tabela 3	Propriedades mecânicas comparativas do EPS virgem e reciclado.	26
Tabela 4	Comparativo do impacto ambiental de diferentes formas de obtenção de poliestireno expandido.	28
Tabela 5	Consumo estimado de EPS no município de São Carlos.	32
Tabela 6	Média de recebimento de EPS calculada para os ecopontos de São Carlos.	32
Tabela 7	Parâmetros para os cálculos de quantidade de solvente.	34
Tabela 8	Base de cálculo para o fluxo de entrada do evaporador em uma operação diária.	34
Tabela 9	Fluxo mássico de entrada dos componentes da simulação.	35
Tabela 10	Consumo energético da primeira simulação.	40
Tabela 11	Emissão de carbono da primeira simulação.	40
Tabela 12	Consumo energético da segunda simulação.	42
Tabela 13	Emissão de carbono da segunda simulação.	42
Tabela 14	Dimensionamento do evaporador calculado no Aspen Plus.	45

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Popularmente conhecido pelo seu nome comercial Isopor®, o poliestireno (PS) é mais comumente encontrado na forma expandida (EPS), apresentando-se como uma espuma semirrígida de baixa densidade e excelentes propriedades de isolamento térmico, cuja composição é de 98% ar e 2% poliestireno.

Devido a sua flexibilidade, leveza e custo acessível, é um dos polímeros mais utilizados mundialmente. Suas aplicações são múltiplas, podendo ser empregado em diversos setores, como a indústria de cosméticos, materiais descartáveis, embalagens térmicas para alimentos e proteção para o transporte de produtos. No entanto, apesar de sua versatilidade, o EPS é considerado um dos principais poluentes do planeta, conforme indicado pelo relatório *Plastics BAN - Better Alternatives 3.0* de 2023, por não ser biodegradável, possuir tempo de decomposição indeterminado e ser um resíduo volumoso, o que resulta em complexidades associadas ao seu transporte e reciclagem.

No Brasil, em 2021, o Consumo Aparente Nacional (CAN) e a produção de EPS atingiram os patamares de 129,5 mil e 119,6 mil toneladas, respectivamente (ABIQUIM, 2023). O CAN representa a soma da produção e importação, subtraindo-se a exportação do material. Contudo, o país registra o índice máximo de reciclagem de EPS de apenas 34,5% (MUNDO ISOPOR®, 2020).

Em geral, esses resíduos são dispostos em aterros, o que dificulta sua compactação e prejudica a decomposição, criando camadas impermeáveis que afetam as trocas de líquidos e gases gerados no processo de biodegradação da matéria orgânica (TESSARI, 2006). Nesse contexto, a logística reversa ganha relevância na gestão de resíduos sólidos, possibilitando o retorno dos materiais ao ciclo produtivo, agregando valor ao material e contribuindo para reduzir o impacto ambiental por meio da reutilização, substituição e reciclagem (GOTO E SOUZA, 2008).

Dentro da ótica da economia circular, um dos métodos de reciclagem de isopor mais proeminentes no âmbito da sustentabilidade é o da reciclagem química que emprega solventes orgânicos para promover a dissolução do EPS, o que reduz o volume do material, facilitando o transporte e a retirada de impurezas e garantindo a qualidade do produto obtido ao final (KAMPOURIS *et al.*, 1988). Esse processo envolve as etapas de dissolução, filtração para remover sujidades e evaporação do solvente para sua recuperação. No entanto, a seleção do solvente é um ponto chave para o aspecto ambiental, já que existe uma gama de solventes

comumente utilizados que apresentam toxicidade, como tolueno, acetona, acetato de etila, benzeno, clorofórmio e ciclohexano (SILVA *et al.*, 2023).

Uma alternativa de solvente natural e não tóxico é o D-limoneno (hidrocarboneto classificado como terpeno), que é um óleo essencial obtido da casca de laranja ou limão, como subproduto da fabricação de suco. Dado que o estado de São Paulo se configura como o maior produtor de suco de laranja do mundo (CATI, 2020), com produção expressiva na região de São Carlos, o D-limoneno emerge como uma opção viável para ser incorporado ao processo de reciclagem do Isopor®, devido a fatores como a não degradação das cadeias poliméricas, possibilidade de recuperação tanto do EPS quanto do solvente e também sua disponibilidade na região.

Nesse contexto, este trabalho tem por objetivo propor um plano de reciclagem para o volume de EPS consumido na cidade de São Carlos, por meio do dimensionamento do processo de dissolução em d-limoneno, filtração e recuperação do solvente, realizado em instalações localizadas nos ecopontos do município. Também serão avaliados parâmetros de análise para a troca do solvente, como a solubilidade máxima e a densidade, de forma a garantir a manutenção e viabilidade dessa reciclagem.

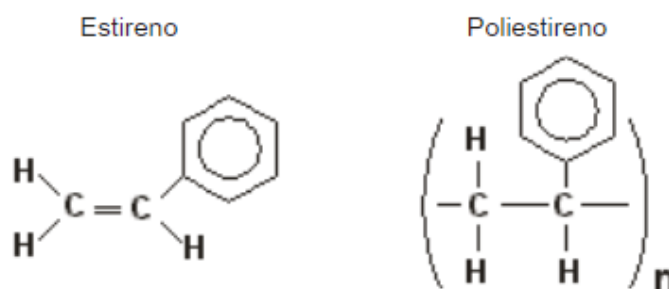
Como objetivos secundários tem-se a análise do impacto ambiental mediante a comparação dos gastos energéticos entre o processo de reciclagem proposto e a produção do polímero virgem, visando contribuir para a redução do impacto ambiental causado pelo descarte inadequado do EPS e para a conscientização sobre a importância da economia circular e práticas sustentáveis na região.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poliestireno expandido (EPS)

O poliestireno (PS) é resultante da polimerização do estireno, monômero que em condições ambiente é um líquido bastante volátil, apresenta um cheiro adocicado e, em sua maioria, é produzido sinteticamente, podendo ser encontrado naturalmente em plantas e em alguns alimentos em quantidades ínfimas, considerado um composto carcinogênico e prejudicial ao nosso sistema nervoso (PLASTICS EUROPE, 2010). O poliestireno é um termoplástico leve, de baixa densidade (1,05 g/m³ a 25°C) e fórmula linear [CH₂CH(C₆H₅)]_n (CHEMEUROPE, 2024). Suas respectivas estruturas podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 – Estruturas do Estireno (vinil-benzeno) e Poliestireno.



Fonte: Adaptado de KIISOTHERM (2008).

Há registros que endossam a existência do Poliestireno (PS) desde 1839, indicando que ele pode ter sido um dos primeiros polímeros sintéticos a ser sintetizado no mundo (KU, 1988). A BASF foi a pioneira na produção comercial em 1931, seguida pela Dow nos EUA em 1938. O poliestireno é um polímero vítreo e amorfo, reconhecido por sua clareza, brilho e facilidade de processamento. O desenvolvimento da tecnologia de fabricação de estireno e PS foi estimulado pelo advento da Segunda Guerra Mundial. Durante esse período, o fornecimento de borracha natural do oriente foi interrompido e essa grave escassez acelerou o desenvolvimento da borracha sintética à base de estireno (SCHEIRS & PRIDDY, 2003).

Já o poliestireno expandido (EPS) teve sua invenção descrita como acidental por Ray McIntire, um jovem pesquisador da Dow Chemical, que é creditado como o inventor do *Styrofoam* (termo original em inglês). McIntire estava tentando criar um novo polímero semelhante à borracha, combinando estireno com isobuteno - um líquido volátil - sob pressão, porém acidentalmente excedeu a quantidade planejada de isobuteno e se surpreendeu ao ver que este formava pequenas bolhas. O resultado foi um poliestireno expandido 30 vezes

mais leve que o poliestireno até então conhecido, com uma microestrutura celular. A palavra *Styrofoam* ainda é marca registrada da Dow e, rigorosamente, só deveria ser aplicada para um tipo de isolamento usado em materiais de construção, no entanto, atualmente muitas empresas produzem produtos feitos de EPS, e o nome da marca *Styrofoam* também é comumente utilizado para descrevê-los (FRISCH, 1982). No Brasil, o mesmo acontece para o termo Isopor®, que é a marca registrada da fabricante *Knauf Isopor*.

No início dos anos 40, a BASF também desenvolveu seu próprio processo de expansão do poliestireno, sendo que o fator mais decisivo e responsável pelo rápido crescimento comercial do EPS era a sua capacidade de ser moldado a vapor em espumas leves e de baixo custo, adequadas para diversos tipos de embalagem (SCHEIRS & PRIDDY, 2003). A Figura 2 mostra um exemplo dos tipos de placa que eram moldadas a partir do EPS.

Figura 2 – Fotografia de 1948 das espumas de poliestireno (*Styropor*™) da BASF.



Fonte: SCHEIRS & PRIDDY (2003).

O poliestireno expansível (EPS) é geralmente fabricado por meio de um processo de polimerização em suspensão. O estireno, junto com iniciadores de peróxido orgânico, é introduzido em uma fase aquosa, formando uma suspensão após a agitação. Além disso, podem ser incluídos retardantes de chama e carbono elementar, além de auxiliares, como estabilizadores de suspensão, agentes de transferência de cadeia, auxiliares de expansão, agentes nucleantes e plastificantes (FRISCH, 1982).

As gotículas de estireno polimerizam-se em poliestireno durante o aquecimento do reator, mantido entre 80 e 150°C. O agente de expansão, tipicamente pentano, é adicionado

ao reator durante a polimerização e se dissolve no polímero, resultando no grânulo de poliestireno expansível. Após o resfriamento do reator, o polímero é separado da fase aquosa por meio de centrifugação. Os grânulos de EPS passam por um processo de secagem e peneiramento para obter as frações de tamanho desejadas antes de serem revestidos com aditivos, os quais influenciam as propriedades finais da espuma (PLASTICS EUROPE, 2010).

Os grânulos de EPS também podem ser produzidos pela aplicação da rota de extrusão, em que a polimerização ocorre durante o derretimento de estireno na extrusora, com aditivos e pentano sendo adicionados em um misturador estático. Nesse processo o produto final é transformado em grânulos em uma peletizadora. Existe uma variação desse processo que é chamada de peletização em massa, cujo poliestireno da polimerização em suspensão é derretido novamente em um processo de extrusão e outros aditivos são adicionados, sendo que os grânulos são produzidos com bicos especiais de peletização (PLASTICS EUROPE, 2010).

As propriedades físicas do EPS, observadas na Tabela 1, não se alteram dentro de sua faixa de temperatura útil (até 75°C) para exposição a longo prazo e praticamente não há limite de baixa temperatura, no entanto é preciso ter cuidado quando utilizado em temperaturas criogênicas devido ao potencial de oxidação. A resistência química do EPS é quase equivalente à do material que o origina, o poliestireno (PS). Os solventes orgânicos são capazes de dissolver o EPS, mas as soluções aquosas básicas, ácidas ou salinas têm pouco efeito sobre o material. A exposição prolongada à luz ultravioleta faz com que a superfície do EPS apresente certa fragilidade e aspecto amarelado, por isso é recomendado que a espuma seja protegida da exposição prolongada às intempéries do ambiente (GREELEY, 1997).

Para aplicações de construção e isolamento, as resinas de poliestireno expansível são quimicamente modificadas para atender aos requisitos dos regulamentos da construção civil, já que, assim como praticamente todos os demais materiais de construção orgânicos, a espuma de EPS é inflamável e pode entrar em combustão quando exposta a uma fonte de calor ou chama (GREELEY, 1997).

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do Poliestireno Expandido.

Densidade (kg/m³)	10-35
Condutividade térmica (W/m²/°C)	0,035
Calor de combustão (kJ/kg/K)	1,5

Fonte: Adaptado de WINTERLING (2011).

2.1.1. Aplicações e mercado

O poliestireno expandido (EPS) desempenha um papel crucial na indústria e no cotidiano das pessoas. Suas principais aplicações incluem embalagens para transporte de produtos perecíveis e bens, proporcionando isolamento térmico e proteção contra danos; caixas de EPS são populares devido ao seu isolamento térmico, facilidade de limpeza e baixa umidade; na construção civil, o EPS é utilizado em blocos, forros e lajes devido a sua versatilidade, baixo custo, e propriedades isolantes e estruturais, oferecendo vantagens econômicas e ambientais. Além disso, novos produtos continuam a ampliar sua presença na indústria, a exemplo de seu papel como matéria-prima na fabricação de piscinas e pranchas de surfe (ABIQUIM, 2023).

As espumas de poliestireno (PS) destacam-se por sua alta resistência à tração, rigidez em seções transversais de parede, e boa resistência à umidade e gordura. Leves e não abrasivas, possuem excelente capacidade de isolamento térmico e propriedades de amortecimento de impacto, o que as torna ideais para uma ampla gama de aplicações, desde embalagens de produtos alimentícios até sistemas de acolchoamento, protegendo produtos frágeis contra danos mecânicos. A expansão do material modifica suas propriedades de diversas maneiras, aumentando a rigidez, pois permite a obtenção de seções transversais maiores utilizando a mesma quantidade de material, justificando sua aplicação em itens como caixas, copos e bandejas. Além disso, a estrutura celular confere capacidade de isolamento térmico, o que explica sua utilização em embalagens e transporte de produtos na cadeia de frio, desde pescados até produtos farmacêuticos (PLASTIVIDA, 2017).

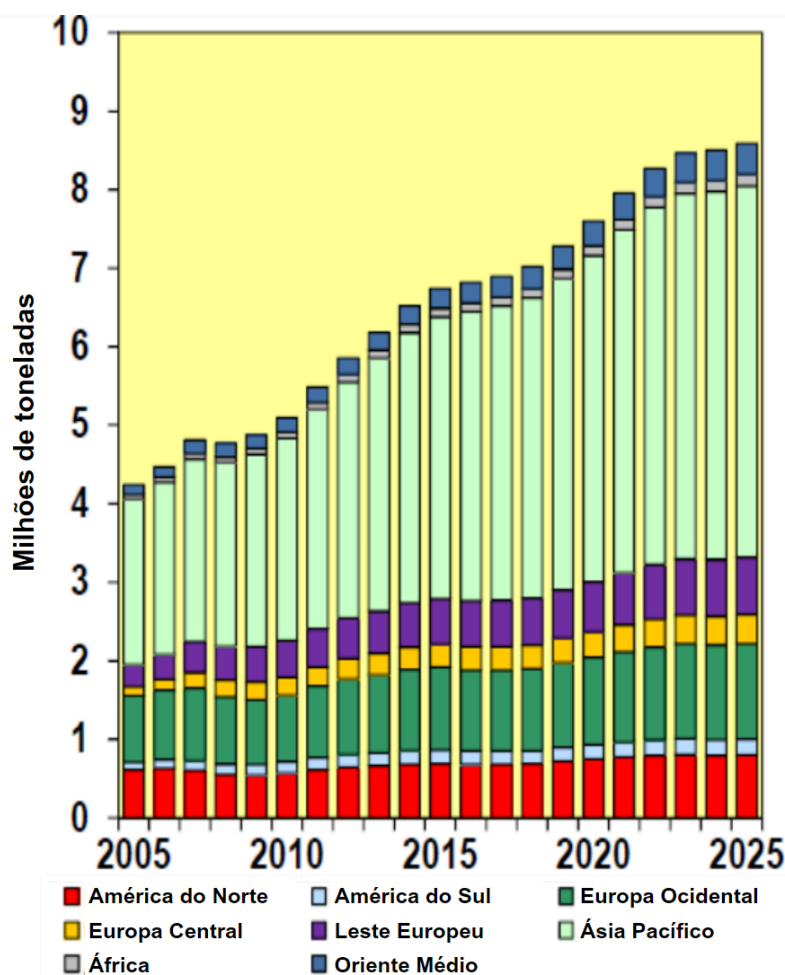
No segmento alimentício, as espumas de PS são amplamente empregadas no acondicionamento de uma variedade de produtos, como ovos, carnes resfriadas, queijos, vegetais *in natura*, além de produtos de panificação. Itens de EPS também são comuns no setor de alimentação, sendo usados para consumo no local, como copos e pratos para alimentos quentes ou frios, e como opção de embalagens para viagem (PLASTIVIDA, 2017).

Segundo Elgharbawy (2023), em sua revisão do mercado e consumo de poliestireno, o consumo global de EPS em 2019 foi em torno de 7 milhões de toneladas, sendo que há a expectativa de atingir os 8,5 milhões de toneladas em 2025, como pode ser visto na Figura 3. A Ásia é o maior consumidor de poliestireno, com cerca de 70% do consumo sobre a produção total, devido ao crescimento do desenvolvimento econômico, em especial na China e na Índia. A Europa Ocidental aparece como segunda colocada, pois consome cerca de 14%

da produção total de PS. Além disso, existe uma previsão de que o consumo de poliestireno cresça 3,6% ao ano até 2025.

Já a produção global de poliestireno, Elgharbawy (2023) indica que foi de 15,6 milhões de toneladas em 2019 e espera-se que, até 2024, esse número aumente ligeiramente para 15,7 milhões de toneladas métricas, devido às novas fábricas de poliestireno planejadas na Ásia. Em 2010, esse número era aproximadamente 5,53 milhões de toneladas de PS mundialmente produzidos, em que foram destinados 36% para a fabricação de embalagens e 58% para isolamento térmico. No continente europeu como um todo (região central, leste e oeste), onde o consumo é de cerca de 30% em termos globais, aproximadamente 78% do EPS foi utilizado no isolamento térmico na construção civil (LOURDES & LANA, 2017).

Figura 3 – Consumo global de Poliestireno.

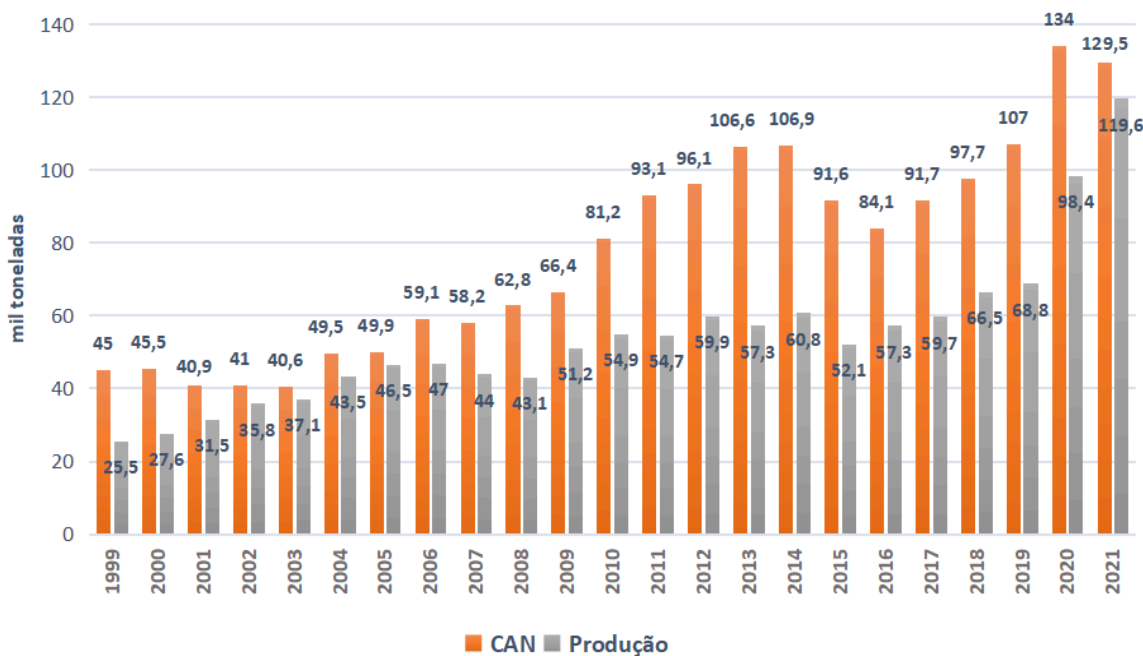


Fonte: Adaptado de ELGHARBAWY (2023).

Em relação ao mercado do EPS no Brasil, de 1999 a 2021, tanto a produção quanto o Consumo Aparente Nacional (CAN), que leva em conta a soma da produção e importação subtraindo-se a exportação, cresceram, respectivamente, a uma taxa anual de 7,8% e 5,4%,

como pode ser observado na Figura 4. Nesse período, tanto as importações quanto as exportações apresentaram crescimento anual expressivo (ABIQUIM, 2023).

Figura 4 – Dados de mercado do EPS no Brasil (1991-2021).



Fonte: Adaptado de ABIQUIM (2023).

De acordo com esse relatório da ABIQUIM, em 2021, último ano registrado, o Consumo Aparente Nacional (CAN) e a produção de EPS atingiram os patamares de 129,5 mil e 119,6 mil toneladas, respectivamente.

2.1.2. Impacto Ambiental

Os baixos índices de reciclagem de polímeros em todo o mundo contribuem para a dispersão desse tipo de material, muitas vezes chegando a regiões costeiras distantes, como o litoral da Antártica. Estatísticas indicam que aproximadamente 41% dos resíduos coletados no continente pertencem à categoria de plásticos, dos quais 6% correspondem ao poliestireno expandido (EPS). As medidas sanitárias adotadas pelos governos para conter a propagação da COVID-19, incluindo o confinamento, tiveram alguns impactos ambientais positivos, porém exacerbaram o problema dos resíduos sólidos devido ao aumento significativo dos serviços de entrega, que cresceram 205% entre 2020 e 2021. Como resultado, o consumo de EPS aumentou consideravelmente, levando ao colapso dos sistemas de reciclagem em alguns países, especialmente na América Latina (MOLLEHUARA *et al.*, 2022).

Estima-se que mais de 70% desse plástico acabará sendo descartado em oceanos e aterros sanitários, e até 12% será incinerado, causando poluição e doenças nas áreas mais vulneráveis do planeta (NAÇÕES UNIDAS, 2021).

Para se ter noção do problema, um único copo de café fabricado com poliestireno e descartado no meio ambiente hoje pode ser encontrado daqui a 500 anos em um aterro sanitário, já que os materiais e produtos químicos que compõem o Isopor® levam um tempo significativo para se decompor. Além da destinação, o próprio processo de fabricação da resina virgem de poliestireno também é problemático do ponto de vista ambiental, pois tem como matéria prima o estireno, que é derivado do petróleo, um recurso não renovável, e pode empregar o benzeno, também de origem não renovável (MISHRA, 2022).

Adicionalmente, o EPS, quando descartado de maneira inadequada, está sujeito a fraturas, aumentando significativamente a probabilidade de que essas fragmentações sucessivas resultem em micropartículas, isto é, microplásticos, no ambiente. Essas micropartículas têm a capacidade de absorver substâncias químicas prejudiciais, tais como pesticidas, agrotóxicos e até mesmo metais pesados como mercúrio e chumbo, os quais geralmente acabam depositados em corpos d'água. Esse material pode ser ingerido por animais, bloqueando seus tratos digestivos, causando mortes por inanição ou intoxicação, afetando toda a cadeia alimentar do ecossistema local (POMPÊO, 2022).

Para além dos animais, segundo um estudo realizado por Maity *et al.* (2020), divulgado pelo *Journal of Hazardous Materials*, a transformação do Isopor® em microplásticos também pode acarretar significativas implicações para a saúde humana. Sob a exposição à radiação ultravioleta dos raios solares, o material se converte em um recipiente propício à proliferação de bactérias e vírus prejudiciais à saúde. Observou-se que certos produtos químicos presentes no Isopor® contribuem para a resistência antimicrobiana (RAM) das bactérias, fenômeno que torna bactérias, vírus e parasitas resistentes aos efeitos dos antibióticos, dificultando a prevenção ou tratamento de doenças e infecções (ECYCLE, 2010).

2.1.3. Reciclagem do Poliestireno e Logística Reversa

Apesar do poliestireno na sua forma expandida ou extrusada ser um polímero reciclável, isso não é amplamente conhecido pela população em geral e apenas 7% das pessoas sabem dessa informação (TERMOVALE, 2020). Esse desconhecimento aliado aos desafios específicos que a gestão dos resíduos de EPS apresenta, como a baixa densidade dos

resíduos, que resulta em custos elevados de transporte e armazenamento e desestimula o interesse econômico na sua reciclagem, são somados a um fator característico do cenário nacional. Dados do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) dão conta que apenas 18% dos municípios brasileiros têm coleta seletiva, o que resulta na inadequada destinação de grande parte dos resíduos domésticos recicláveis (MUNDO ISOPOR®, 2020).

A disposição de EPS é comumente realizada pelos métodos de incineração e aterramento, o primeiro pode liberar gases potencialmente tóxicos, enquanto o segundo é uma solução que remete a altos custos e é limitada por vários fatores, como restrições ambientais e de espaço.

Portanto, a reciclagem é a alternativa ideal para muitos tipos de resíduos, principalmente plásticos, em todo o mundo. No entanto, apenas 9% do plástico produzido globalmente é reciclado, sendo que no Brasil a porcentagem é ainda menor, cerca de 1,3%, de acordo com um estudo da ONG norte-americana *Center for Climate Integrity* (JORNAL DA USP, 2024). Já o Índice de Reciclagem Mecânica de Plásticos Pós-consumo no Brasil, divulgado pelo PICPlast (Plano de Incentivo à Cadeia do Plástico), iniciativa criada pela Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST) e pela Braskem, em parceria com a MaxiQuim, apresenta o percentual de 25,6% para o ano de 2022 (ABIPLAST, 2023).

Em todo caso, essa conjuntura é desfavorável para o desenvolvimento sustentável das atividades humanas e tem um impacto massivo sobre o ambiente e as populações que dependem dele, podendo desencadear no final de muitas instâncias desastres ambientais e custar diversas formas de vida, inclusive a do seu principal agente causador.

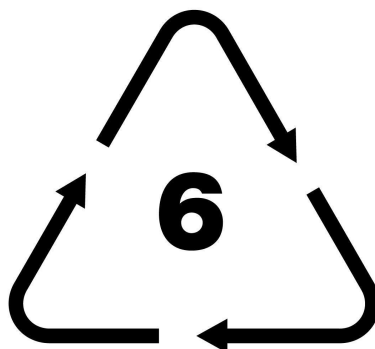
Tendo em vista o cenário brasileiro, segundo o relatório “Solucionar a Poluição Plástica – Transparência e Responsabilização”, o país é o 4º maior produtor de lixo plástico do mundo, atrás apenas de Estados Unidos, China e Índia (COELHO, 2019). Do montante de plásticos consumidos no Brasil, cerca de 8,2% é poliestireno, mais especificamente 2% sendo de EPS. É importante destacar que, no ano de 2021, o poliestireno expandido foi o segundo polímero mais reciclado no país, contando com um percentual de 34,5% de reciclagem, atrás apenas do PET, que teve um percentual de 54,4% (ABIPLAST, 2022). Considerando que esses dados sejam representativos da realidade, o Brasil se encontra na mesma média que os principais países da Europa, mas não significa que não haja margem para desenvolvimento e crescimento.

Em relação aos tipos de reciclagem que podem ser empregados, existem as reciclagens: mecânica, que tem tido mais destaque nos últimos anos pela relativa simplicidade do processo; a térmica ou energética, cujo termo “reciclagem” é questionado

pelas implicações negativas da combustão desse tipo de material ao meio ambiente; e a química, tipo de reciclagem proposto neste trabalho.

O símbolo de identificação para reciclagem do EPS é idêntico ao de poliestireno (PS) de acordo com a norma da ABNT NBR 13230, de junho de 2013, ambos identificados pelo número 6, conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Símbolo de reciclagem do poliestireno.



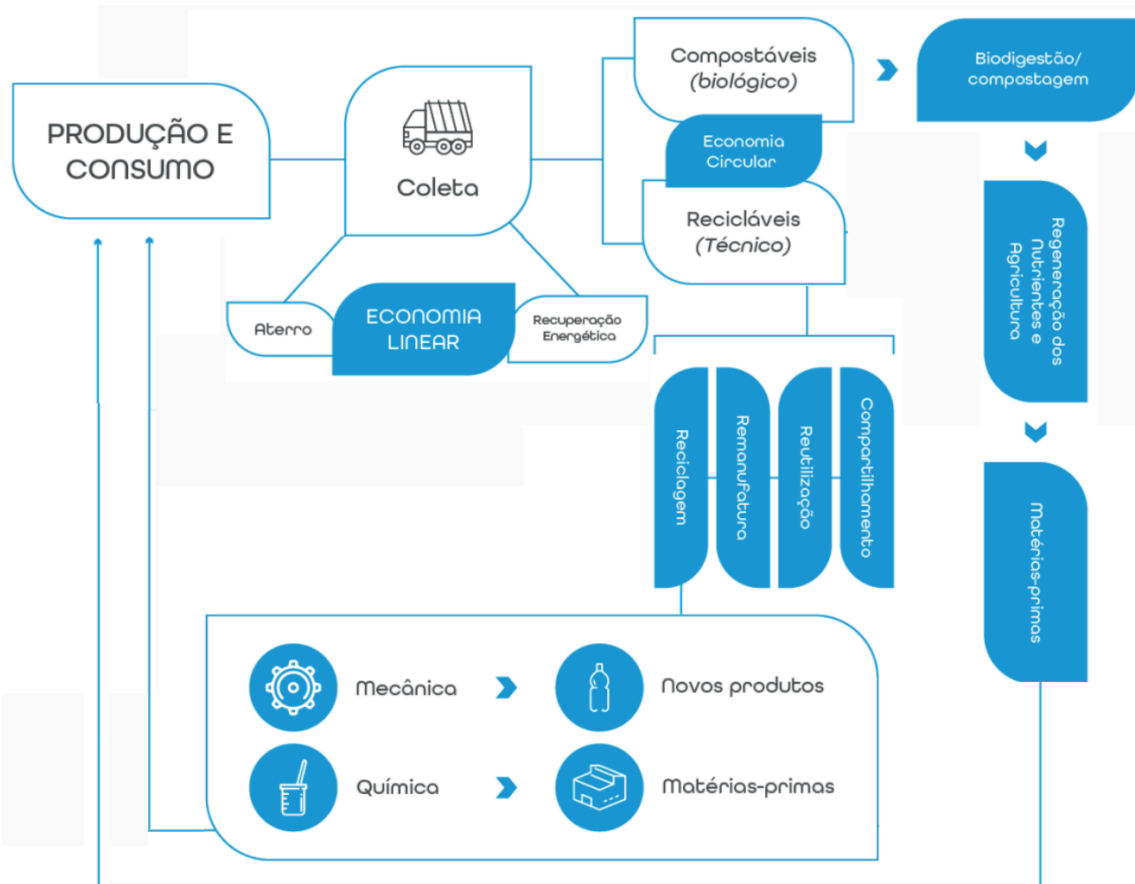
Fonte: ABRE, 2013.

A publicação PERFIL 2022, sobre as indústrias de transformação e reciclagem de plástico no Brasil, elaborada pela Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), divide o ciclo da cadeia produtiva plástica em duas: a circular e a linear. Na publicação a reciclagem térmica (ou energética) é chamada de recuperação energética e é categorizada como parte integrante da cadeia linear, junto ao aterramento, pois seu viés circular e sustentável é questionado por muitos especialistas no tema (TESSARI, 2006).

Isso deve-se ao fato de que o fumo que é liberado durante a incineração de polímeros inclui gases ácidos, óxidos, toxinas cancerígenas, partículas e metais pesados (BRANDRUP, 2006). Já os resíduos dispostos em aterros prejudicam a decomposição da matéria orgânica, visto que criam camadas impermeáveis, dificultando a compactação e impactando as trocas de gases e líquidos gerados no processo de biodegradação (TESSARI, 2006).

A Figura 6 ilustra a cadeia produtiva do plástico, desde sua produção até sua reciclagem (mecânica ou química).

Figura 6 – Organograma da cadeia produtiva e reciclagem do plástico.

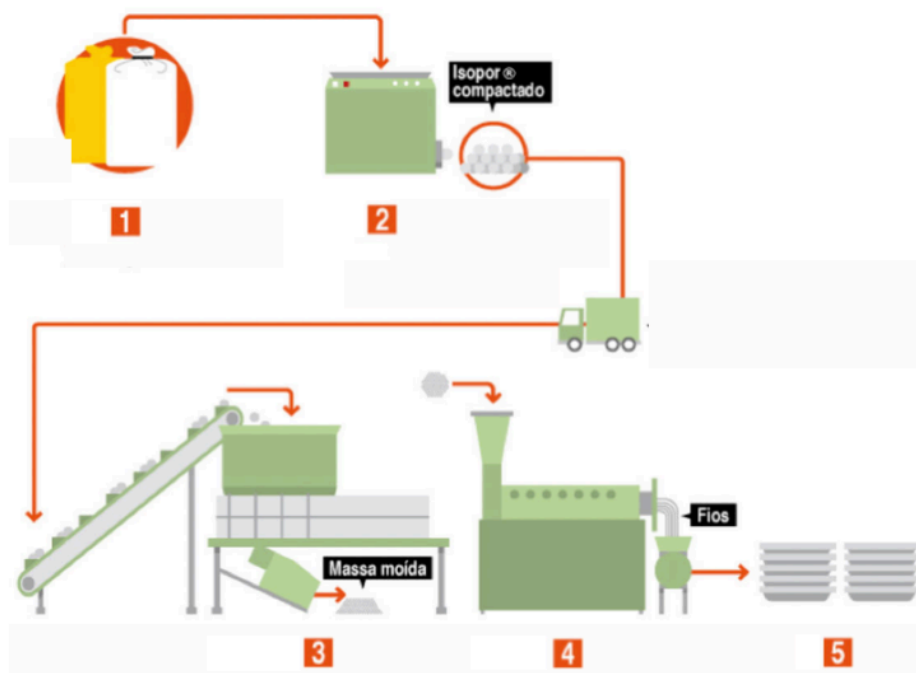


Fonte: Adaptado de ABIPLAST (2022).

Na reciclagem mecânica, os polímeros são mecanicamente triturados em grânulos, os quais podem ser empregados na fabricação de novos produtos. Esse processo, ilustrado na Figura 7, que ocorre em etapas similares para quase todos os termoplásticos, preserva a estrutura molecular e costuma ser mais econômico que a reciclagem química. Segundo o Comitê de EPS, as etapas consistem em: trituração em um equipamento de compactação, aglutinação por exposição ao calor e ao atrito em um equipamento redutor para aumentar a densidade do material, moagem, extrusão do material em temperaturas controladas até que ocorra a fusão, homogeneização e produção de “fios” de EPS, resfriamento, secagem e formação de pellets ou granulação (PLASTIVIDA, 2017).

No entanto, a principal desvantagem deste método é que existe uma quantidade limitada de vezes pela qual o EPS e os demais termoplásticos são capazes de passar por esse processo, ou seja, eles não são infinitamente recicláveis do ponto de vista mecânico sem que haja degradação do polímero (BRANDRUP, 2006). Junta-se a isso o fato de que, para o mercado de embalagens, existem regulamentações e restrições para o uso de resinas recicladas mecanicamente em aplicações de alimentos ou bebidas.

Figura 7 – Etapas da reciclagem mecânica do EPS: (1) Coleta, (2) Trituração e aglutinação, (3) Moagem, (4) Extrusão, (5) Secagem e granulação.



Fonte: Adaptado de PLASTIVIDA, 2017.

Além disso, no âmbito da construção civil, os resíduos de EPS reciclados mecanicamente têm sido incorporados a outros materiais e muitos estudos têm sido realizados no sentido de investigar sobre a melhora na qualidade e durabilidade dessas composições contendo o poliestireno. Resíduos de espuma de poliestireno reciclada podem ser empregados para produzir enchimento em concreto, material compósito para construção de casas populares, à base de poliestireno e gesso, além da sua utilização na criação de tintas impermeabilizantes (SILVA *et al.*, 2023).

Em contraste ao processo mecânico, a reciclagem química consiste no retorno do polímero à sua composição primária (geralmente o seu monômero). A reciclagem química é um termo genérico, que engloba vários processos distintos, aplicáveis cada qual para determinados tipos de resina, a depender da forma final da composição primária que se deseja obter.

No caso do EPS, a reciclagem química emprega o método de solubilização por solventes, trazendo benefícios como a diminuição do volume das espumas. Isso facilita o transporte, melhora a qualidade do produto resultante e permite a remoção de aditivos e impurezas (KAMPOURIS *et al.*, 1988).

O processo de reciclagem por dissolução-precipitação, conforme descrito por Pappa *et al.* (2001), começa com a preparação do material, seguida pela adição de solvente. Após a filtração para remover polímeros ou impurezas não dissolvidas, um antissolvente é adicionado para precipitar o polímero dissolvido. Posteriormente, o polímero precipitado é filtrado, seco e separado. Por fim, o solvente e o antissolvente passam por uma destilação para serem reutilizados.

No entanto, existe a possibilidade de um processo sem uso de antissolvente, como é o caso proposto de dissolução do EPS por d-limoneno, já que é possível separá-lo do polímero por evaporação com posterior recuperação do solvente para reutilização.

Em ambos os casos, embora seja chamada de reciclagem química, a solubilização que ocorre no polímero é um processo físico reversível que não modifica a estrutura química na cadeia polimérica. Inicialmente, o polímero incha ao entrar em contato com o solvente termodinamicamente compatível. Em seguida, ao interagir com mais solvente, o gel inchado se desintegra, resultando em uma solução verdadeira (HAWERROTH & PIETROBELLI, 2019).

Os solventes frequentemente empregados na dissolução do EPS compreendem: etanol, acetona, metanol, acetato de etila, benzeno, clorofórmio, ciclohexano, estireno, tolueno, além de óleos de eucalipto, anis estrelado, tomilho, camomila. Contudo, lamentavelmente, a maioria desses métodos acarreta danos ambientais, uma vez que muitos dos solventes usuais são tóxicos, incluindo benzeno, acetona, acetato de etila, tolueno, ciclohexano e clorofórmio (HAWERROTH & PIETROBELLI, 2019).

Um exemplo de solvente não tóxico é o d-limoneno, um hidrocarboneto classificado como terpeno, que tem se destacado como um solvente natural eficaz para a dissolução de resíduos de EPS. Preferencialmente, a utilização de solventes não tóxicos, provenientes de fontes renováveis, é prioritária para alcançar o objetivo final de estabelecer um sistema de reciclagem eficiente e sustentável, visando promover a circularidade. Isso se deve à necessidade de considerar a saúde humana e os potenciais riscos ambientais associados a vazamentos de solventes, os quais, mesmo em pequenas quantidades, podem ser prejudiciais ao meio ambiente (GARCÍA, 2009).

Nesse contexto, sobressaem-se como opções ambientalmente favoráveis as alternativas de reciclagem mecânica e química, ambas dependentes de uma logística reversa eficiente, o que demanda uma estrutura robusta de gestão de resíduos, seja ela pública ou de iniciativa privada, além do engajamento de sua população.

O Sistema Nacional de Informações sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos (SINIR), instrumento da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), define a logística reversa como um mecanismo de desenvolvimento econômico e social, caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada (SINIR, 2021).

Esse mecanismo é muito mais comum em países europeus, como a Alemanha, Suíça e Suécia, ou potências asiáticas, como o Japão. Sabe-se que hoje a Alemanha é o destaque mundial em reciclagem, com um percentual anual acima de 60%, cuja abordagem abrangente e integrada tem a intenção de minimizar a quantidade de resíduos destinados a aterros sanitários, tendo como ponto de partida a promoção de uma coleta seletiva eficiente (PINTO, 2023).

O cenário do Brasil é bastante distinto por diversos fatores, tanto sua dimensão continental como a desigualdade socioeconômica e tecnológica entre as suas regiões afetam o percentual brasileiro, menor que 3%. Porém, as políticas públicas voltadas para diminuir essa lacuna entre o país e outras potências mundiais são comparativamente recentes. Enquanto na Europa existem leis e sistemas de fiscalização aplicados à logística reversa há 3 décadas, no Brasil a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) só foi instituída em 2011 e efetivamente fiscalizada desde 2018, ainda considerada por muitos como em fase adaptativa (PINTO, 2023).

Em suma, a logística reversa é o instrumento que possibilita o retorno dos materiais ao ciclo produtivo, agregando valor ao material e contribuindo para reduzir o impacto ambiental, e sem ela é inexistente aumentar os índices de reciclagem de polímeros do país.

Hoje, visando contribuir para a gestão e administração dos resíduos urbanos municipais no Brasil, a Confederação Nacional de Municípios (CNM) ressalta o aumento da utilização do Ponto de Entrega Voluntária (PEV), popularmente conhecido como Ecopontos, e do Local de Entrega Voluntária (LEV). Os Pontos de Entrega Voluntária (PEV) ou Ecopontos são áreas determinadas pelas prefeituras, equipadas para a coleta temporária de diferentes tipos de resíduos, incluindo resíduos da construção e demolição, resíduos volumosos, materiais recicláveis da coleta seletiva e produtos sujeitos à logística reversa. Esses espaços são amplos e possuem áreas designadas para cada categoria de resíduo (CNM, 2015).

A implementação dos Ecopontos requer um planejamento cuidadoso, incluindo projetos arquitetônicos e de engenharia para garantir a melhor disposição considerando a logística de armazenamento e coleta dos materiais recicláveis depositados ali.

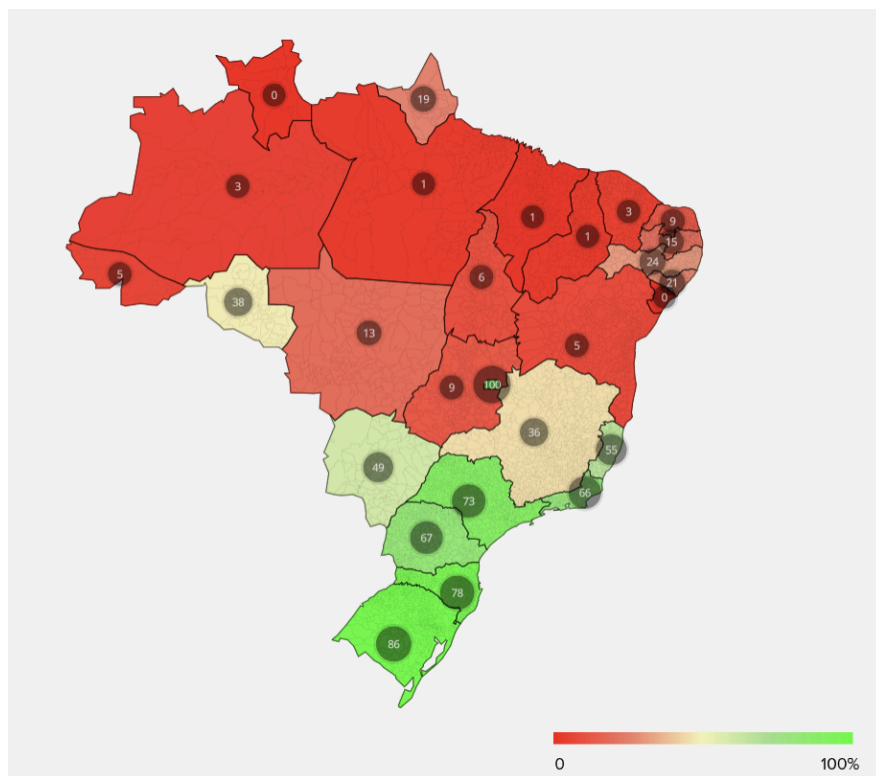
Já os Locais de Entrega Voluntária (LEV) são áreas destinadas à entrega voluntária de resíduos recicláveis, podendo ser contêineres, sacos ou outros dispositivos instalados em espaços públicos ou privados monitorados.

2.1.3.1. Panorama Nacional

Segundo o Ministério do Meio Ambiente, com a criação do Programa de Logística Reversa, o Brasil conta com mais de 3,4 mil pontos para descarte e destinação correta de eletroeletrônicos em todo o país (MMA, 2022). Não fica claro se os pontos de coleta recebem outros tipos materiais recicláveis, como embalagens ou resíduos da construção civil. A ausência de uma base de dados unificada e atualizada sobre todos os pontos de coleta (ecopontos) no país reflete a baixa prioridade dada ao tema nas políticas nacionais de gestão de resíduos.

Na plataforma do SINIR é possível encontrar o Relatório Nacional de Gestão de Resíduos Sólidos, com dados mais completos disponíveis até o ano de 2019. Este relatório apresenta informações sobre a disposição final dos resíduos sólidos urbanos, classificados simplesmente como "adequados" ou "inadequados". A situação dos municípios quanto a disposição final do ano de 2019 dá conta que 2.073 municípios (37%) são categorizados como em situação adequada, enquanto 1.807 (32%) estão em situação inadequada e os demais (30%) são não declarantes (SINIR, 2021). A Figura 8 apresenta esse panorama, agregando o percentual de municípios por estado com disposição final adequada de resíduos sólidos urbanos no ano de 2019.

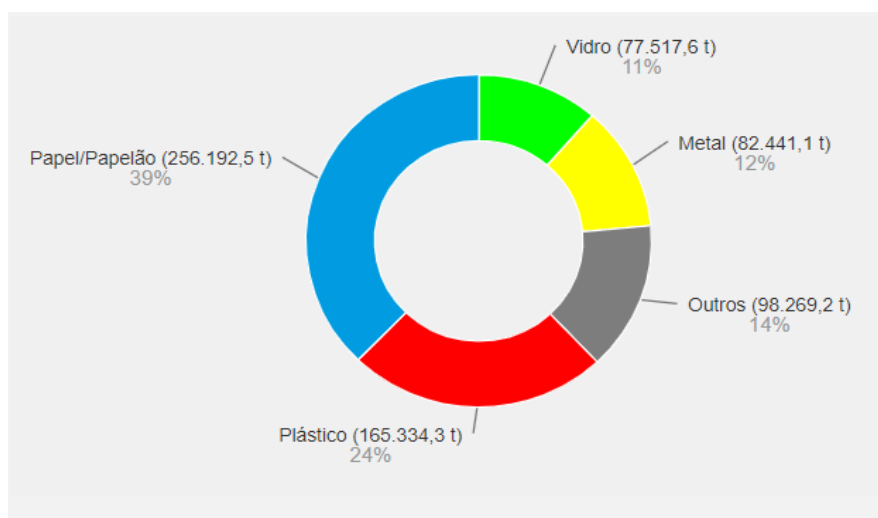
Figura 8 – Percentual de municípios por estado com disposição final adequada de resíduos sólidos urbanos em 2019.



Fonte: SINIR (2021).

Além disso, pode-se observar a composição da massa de resíduos sólidos recuperados, coletados seletivamente. Como pode ser observado na Figura 9, o plástico aparece como a segunda categoria mais expressiva (24%), ficando atrás apenas do papel/papelão (39%).

Figura 9 – Composição do material seco recuperado em 2019.

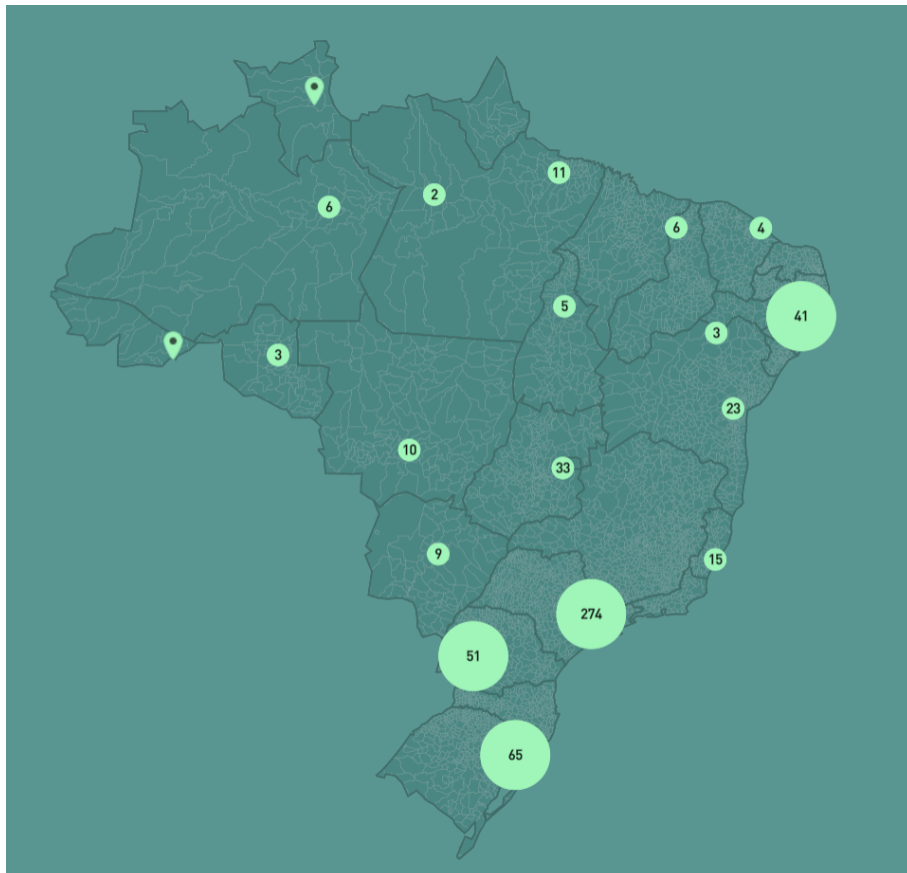


Fonte: SINIR (2021).

Nesse contexto, existe um índice de recuperação de resíduos (IRR), que contabiliza o percentual de reutilização, reciclagem e recuperação energética em relação à geração de resíduos sólidos urbanos. Segundo o SINIR, no ano de 2019, o índice nacional foi de 1,67, sendo que a região do país que mais se destaca para elevar o índice é a região sul, com 4,15. Esse número é extremamente baixo comparado à meta do Plano Nacional de Resíduos Sólidos (Planares), que é alcançar um reaproveitamento de 50% dos resíduos utilizados até 2040.

Para o cenário das embalagens, os dados são um pouco mais unificados e há um painel que reúne informações sobre a logística reversa, cuja entidade gestora é a Coalizão Embalagens, grupo de 8 organizações representativas do setor empresarial de embalagens. Nesse painel, para o ano de 2020, são registradas 311,6 mil toneladas de embalagens (sem distinção por material), coletadas nas 537 PEVs em 374 municípios no país, mostradas na Figura 10. Entende-se que o poliestireno expandido é um dos materiais aceitos na coleta pela sua ampla aplicação no mercado de embalagens.

Figura 10 – Quantidade de Pontos de Entrega Voluntária (PEVs) por estado em 2020.



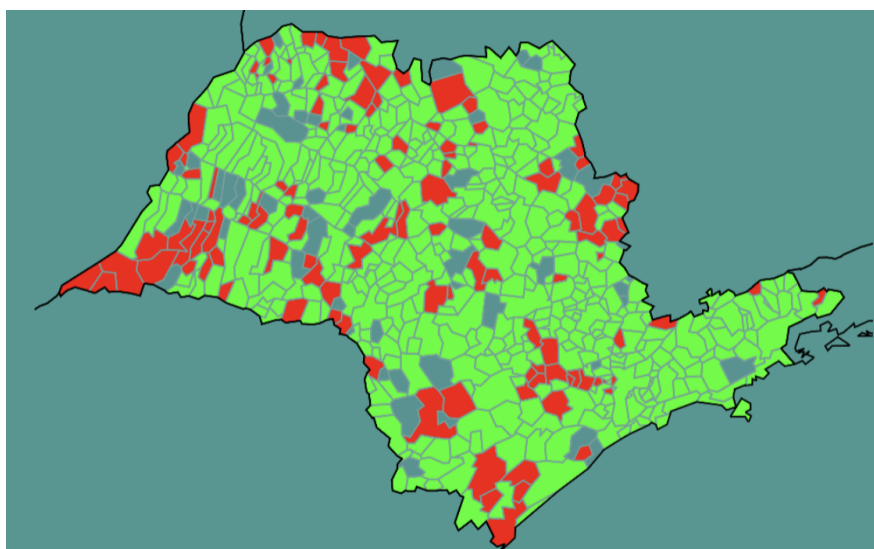
Fonte: SINIR (2021).

Juntos, os dados nacionais demonstram que a expansão dos pontos de coleta está ocorrendo de forma lenta e desigual entre as regiões, consequência de uma aplicação não homogênea da Política Nacional de Resíduos Sólidos.

2.1.3.2. Panorama Estadual

O cenário do estado de São Paulo, também baseado nos dados de 2019 do SINIR, apresenta uma perspectiva um tanto mais favorável, pelo menos no que diz respeito à disposição final dos resíduos sólidos urbanos, em que 73% dos municípios apresentam-se como adequados, 18% inadequados e 9% não declarantes, como mostra a Figura 11. Nesse ano, o Índice de Recuperação de Resíduos (IRR) foi de 1,95, ligeiramente superior à média brasileira.

Figura 11 – Situação dos municípios de São Paulo quanto a disposição final dos resíduos: verde para adequados, vermelho para inadequados e azul para não declarantes.



Fonte: SINIR (2021).

De todo o volume declaradamente coletado no ano (13.913,9 mil t), estima-se que apenas 3,5% passaram pela coleta seletiva (487,6 mil t) e deste montante 55% foram reciclados (268,3 mil t), de acordo com o SINIR (2021).

2.1.3.3. Panorama Municipal

O município de São Carlos - SP, cuja população total estimada é de 254.857 habitantes, de acordo com o IBGE no censo de 2022, é conhecido como capital brasileira da

tecnologia, porém seu panorama em relação à gestão de resíduos sólidos não reflete esse título. Segundo o SINIR, com dados de 2019, apesar da cobertura de coleta indiferenciada na área urbana ser total, a cobertura de coleta seletiva é de apenas 31%.

A coleta seletiva na cidade é realizada pela Cooperativa de Trabalho de Catadores de Materiais de São Carlos (COOPERVIDA) desde 2010, em contrato com a Prefeitura Municipal (FIPAI, 2019). O portal da Prefeitura indica que o número de bairros atendidos pela coleta seletiva chegou a 60 e orienta sobre os materiais que podem ser separados para a reciclagem e aqueles que não deveriam ser entregues para a coleta seletiva.

Na lista de materiais que não são coletados, dentro da categoria “OUTROS MATERIAIS”, junto a materiais como acrílico, madeira, espuma e couro conta o item “bandejinhas de isopor®”. Essa exclusão pode ser atribuída à falsa percepção de que o material não é reciclável ou às impurezas associadas às bandejas de alimentos. No entanto, isso não deveria ser um obstáculo para a coleta, pois, assim como as garrafas PET e outros filmes plásticos, os itens devem ser previamente limpos e secos antes de serem entregues aos responsáveis pela coleta seletiva.

Já em contato com o diretor do Departamento de Política Municipal da Gestão Integrada dos Resíduos Sólidos de São Carlos, ele relatou por correio eletrônico que os serviços de coleta dos resíduos passíveis de reciclagem, no sistema porta-a-porta, são: papel, papelão, vidro, metal, plástico, isopor®, embalagens longa vida, eletroeletrônicos, óleo comestível e sucata metálica.

Além dessa divergência, um dado preocupante é o Índice de Recuperação de Resíduos (IRR) do município, que registrou em 2019 apenas 0,61% de reutilização/reciclagem/recuperação energética frente à geração de resíduos sólidos urbanos (SINIR, 2021). Esse dado, mesmo que possivelmente subnotificado, comparado à meta brasileira para 2040 (50%) é ínfimo e não condiz com o título recebido pela cidade, renomada nacionalmente pelo seu investimento em ciência e tecnologia.

De acordo com a Prefeitura, existem 5 ecopontos ativos no município: São Carlos VIII, Jardim Paulistano, Cidade Aracy, Jardim Medeiros e Vida Nova (Planalto Verde), sendo que havia outro na lista (Jardim Ipanema), porém foi desativado recentemente, observados na Figura 12. A relação traz os dias e horários de atendimento e os materiais que podem ser descartados nos ecopontos: materiais recicláveis, pequenos volumes de resíduos de construção civil (até 1 m³), móveis antigos, eletrodomésticos e equipamentos eletrônicos.

Figura 12 – Mapa dos ecopontos do município de São Carlos em 2022.



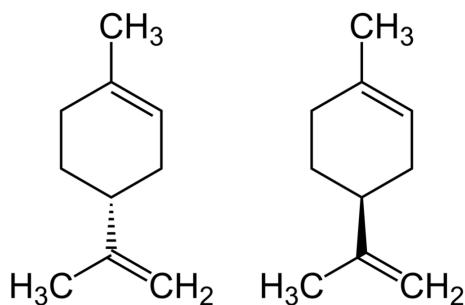
Fonte: SMMACTI (2022).

2.2. D-limoneno

O D-Limoneno é um hidrocarboneto classificado como terpeno cíclico, cuja fórmula molecular é $C_{10}H_{16}$, encontrado em frutas cítricas como limão e laranja e apresenta-se como um líquido incolor em temperatura ambiente com um forte odor de laranja.

Sua molécula possui isomeria óptica, por possuir um carbono quiral, o que prevê a existência do D-limoneno e do L-limoneno, como pode ser visto na Figura 13.

Figura 13 – Isômeros do limoneno: L-limoneno (à esquerda) e D-limoneno (à direita).



Fonte: PAKDEL (2001).

Ele é a substância mais proeminente entre os óleos essenciais encontrados na casca da laranja, bem como do óleo essencial extraído do suco da laranja, com uma porcentagem que varia de 90 a 95% (SANTOS *et al.*, 2007). A relação entre as quantias obtidas de óleo essencial e outros subprodutos a partir do processamento da laranja pode ser observada na Figura 14.

Figura 14 – Processamento da laranja e seus subprodutos.



Fonte: Adaptado de RINGBLOM (2017).

O D-Limoneno é amplamente reconhecido como uma substância não tóxica, e algumas vantagens de seu uso para dissolver resíduos de EPS incluem: (a) este processo não resulta em degradação das cadeias poliméricas; (b) Após a dissolução, o poliestireno pode ser recuperado; e (c) O solvente pode ser recuperado e reutilizado para dissolver um novo volume de resíduos de EPS. Com base nestes aspectos, o processo de dissolução de EPS em D-limoneno tem sido adotado como etapa primordial na reciclagem química (SILVA *et al.*, 2019). A Tabela 2 traz as propriedades físicas dessa substância.

Tabela 2 – Propriedades físicas do D-limoneno.

Densidade (25°C) [g/cm³]	0,844
Viscosidade (25°C) [cp]	0,98
Faixa de Ponto de Ebulição [°C]	175-179
Temperatura de Fulgor [°C]	48
Temperatura de Ignição [°C]	270
Pressão de Vapor (25°C) [Pa]	263

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da SONY (2003).

Por ter um ponto de ignição mais elevado em comparação aos solventes derivados do petróleo (270°C) é considerado um solvente mais seguro, pois é mais difícil a sua ignição. Os resultados de um estudo realizado sobre a inflamabilidade do líquido de limoneno contendo

até 20% de EPS dissolvido confirmaram que não há ignição mesmo que uma chama entre em contato com a mistura (PINTO, 2022).

O método convencional de extração do d-limoneno é a extração por arraste de vapor, que se destaca por sua simplicidade operacional e custo relativamente baixo. Esse processo envolve a destilação dos componentes do óleo essencial utilizando vapor d'água a temperaturas abaixo de 100°C. Além desse método, existem alternativas como a extração com fluido supercrítico e a extração com solventes orgânicos, como hexano e etanol. Recentemente, têm sido desenvolvidos novos métodos de extração de óleos essenciais, como a destilação acelerada por micro-ondas (MAD), destilação a vapor assistida por micro-ondas (MSD) e extração assistida por ultrassom (SAE) (PINTO, 2022).

2.2.1. Aplicações e mercado

Esse óleo essencial é amplamente empregado na indústria farmacêutica e na de alimentos como aromatizante, devido às suas propriedades antimicrobianas e antioxidantes. Além disso, é utilizado na produção de adesivos, resinas e solventes renováveis, conforme proposto no trabalho em questão. Sua utilização como uma opção ecologicamente correta ao solvente de óleo mineral para atividades de limpeza, como a remoção de óleo de peças de máquinas, está em crescente expansão. Isso se deve ao fato de ser mais facilmente biodegradável do que os óleos minerais e ser derivado de uma fonte renovável, sendo um subproduto da produção de suco de laranja (SUZUKI, 2019).

O limoneno é o principal produto obtido do beneficiamento de óleo essencial no Brasil. No período de 2005 a 2008, foram exportados 427 t de limoneno, 70% para a União Europeia, cujas principais aplicações são para produtos de limpeza e como solvente. Além disso, podem ser encontrados em artigos de perfumaria, sabonetes, materiais de limpeza, em balas e bebidas (BIZZO, 2009).

Por ser um subproduto da produção de suco de laranja, seu mercado acompanha o seu precursor. As frutas cítricas representam uma das maiores culturas agrícolas do mundo, com destaque para a laranja. A produção de laranjas e a sua transformação em suco são concentradas em quatro países, sendo o Brasil o líder nesse cenário: o país ultrapassou a Flórida em 1983 e hoje responde por cerca de um terço da produção mundial de laranjas e quase metade do suco fabricado globalmente (SANTOS, 2024).

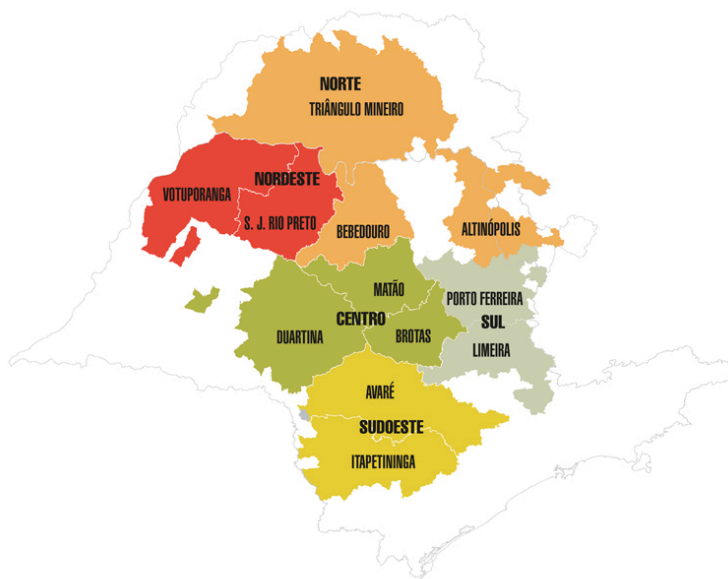
Nesse contexto, o estado de São Paulo destaca-se por liderar a produção, tanto de laranja quanto do suco, sediando as principais empresas do setor, como a Citrosuco em

Matão, a Cutrale em Araraquara e a Louis Dreyfus Company com unidades em algumas cidades do interior paulista incluindo Matão.

Estima-se que a safra global de laranja em 2023/24 deve atingir 48,8 milhões de toneladas, de acordo com levantamento do Serviço Estrangeiro Agrícola do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA). O Brasil tem a estimativa de colheita de aproximadamente 16,5 milhões de toneladas nesse mesmo período. Em relação à produção global de suco de laranja para esse ciclo, está previsto um valor de 1,5 milhão de toneladas (SANTOS, 2024).

Tendo em vista que São Carlos está localizada na área central do cinturão citrícola (EMBRAPA, 2022), como mostrado na Figura 15, a menos de 100 km das grandes empresas do setor, a obtenção de d-limoneno torna-se mais acessível, o que pode impulsionar iniciativas como a proposta neste trabalho. Pois a proposta visa aproveitar um subproduto abundante na região, dando-lhe uma finalidade circular, que é a reciclagem do EPS, enquanto substitui solventes não renováveis no processo.

Figura 15 – Cinturão citrícola e suas regiões.

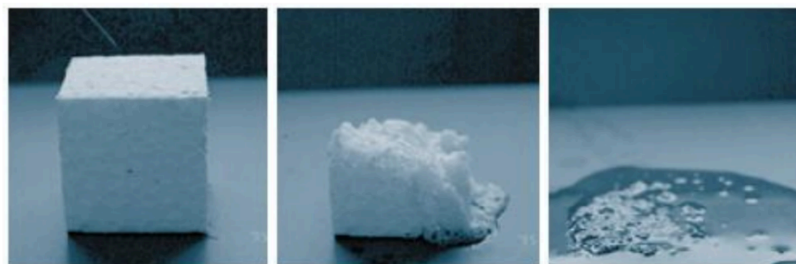


Fonte: EMBRAPA (2022).

2.3. Reciclagem do EPS utilizando D-limoneno

Um dos fatores que explica a alta capacidade de dissolução do EPS pelo d-limoneno, observada na Figura 16, é a semelhança estrutural entre os dois compostos, ambos apresentando cadeia aromática (CELLA, 2012).

Figura 16 – Processo de dissolução de um bloco de EPS por d-limoneno em diferentes tempos: 0, 30 e 180 segundos.



Fonte: Adaptado de SONY (2003).

Em um estudo realizado por Hawerth e Pietrobelli (2019) sobre a reciclagem química do poliestireno expandido por meio de solventes distintos foram analisadas a solubilidade do XPS e do EPS em seis solventes (acetona, d-limoneno, glicerol, água, etanol e ácido fórmico), escolha baseada nos parâmetros de solubilidade de Hansen.

O parâmetro de solubilidade (δ), introduzido por Hansen em 1967, é a soma das contribuições das forças de dispersão (δ_d), pontes de hidrogênio (δ_h) e interações dipolo-dipolo (δ_p) da molécula. Este método emprega uma representação gráfica através de uma esfera, na qual os parâmetros de solubilidade de um solvente específico devem cair dentro do intervalo definido pelo centro e o raio do polímero para que ocorra alguma interação (JUNIOR, 2006).

Este estudo destacou o desempenho de dois solventes: acetona e d-limoneno. Notavelmente, o poliestireno reciclado com acetona exibiu uma coloração branca e opaca, enquanto o poliestireno reciclado com d-limoneno apresentou um aspecto transparente, ambos derivados da mesma matéria-prima. Além disso, o poliestireno reciclado com acetona tende a desenvolver porosidade quando excessivamente manipulado após a precipitação. Também foi observada uma maior rigidez aparente no poliestireno reciclado com acetona em comparação com o reciclado com d-limoneno, este último demonstrando uma maior flexibilidade. Os desempenhos do poliestireno extrusado e do poliestireno expandido foram semelhantes para todos os solventes, dada a similaridade entre ambos os materiais. Assim, conclui-se que é viável empregar uma reciclagem mista entre os dois tipos de espumas semirrígidas (HAWERROTH & PIETROBELLI, 2019).

Na publicação de García (2009), a solubilidade de espumas de PS no solvente d-limoneno em temperatura ambiente foi determinada gravimetricamente como o peso mínimo de solvente necessário para dissolver completamente uma amostra de EPS, e a

proporção de solvente foi expressa em mL. A precisão e a reprodutibilidade do procedimento experimental foram avaliadas comparando os resultados de três execuções independentes realizadas em condições idênticas, com o mesmo solvente e sob a mesma temperatura (25°C). Nestes experimentos, observou-se que as solubilidades foram similares, cerca de 0,26 g/mL.

Outro estudo que evidencia a capacidade do d-limoneno em preservar as características físico-químicas do poliestireno, tornando-o adequado para o reprocessamento, é o realizado por Noguchi *et al.* (1999). Nesse estudo, as propriedades mecânicas do poliestireno reciclado por dissolução em d-limoneno foram avaliadas por cinco vezes consecutivas. Os pesquisadores constataram que as propriedades mecânicas e a resistência térmica permaneceram praticamente inalteradas, exceto por pequenas variações na resistência ao impacto e no índice de fluidez. Este fenômeno é atribuído, pelos autores, à redução de apenas 12% na massa molar do PS, enquanto o poliestireno obtido por reciclagem mecânica convencional apresenta uma redução de 35% na massa molar média durante o processo de reciclagem (NOGUCHI *et al.*, 1999).

A Tabela 3 apresenta a comparação entre as propriedades mecânicas das diferentes formas de obtenção do EPS.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas comparativas do EPS virgem e reciclado.

Propriedade mecânica	EPS novo (Resina Virgem)	EPS reciclado com d-limoneno (1 vez)	EPS reciclado com d-limoneno (5 vezes)	Reciclagem mecânica (1 vez)
Resistência à tração (MPa)	48,2	47,9	45,1	32
Deformação de ruptura (%)	2,2	1,9	2,5	1,3
Resistência ao impacto (J/m)	11	7	11	8
Temperatura de amolecimento (°C)	104	103,4	102,5	104
Índice de fluidez	4,4	5,8	10,1	16,1

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de NOGUCHI *et al.* (1999).

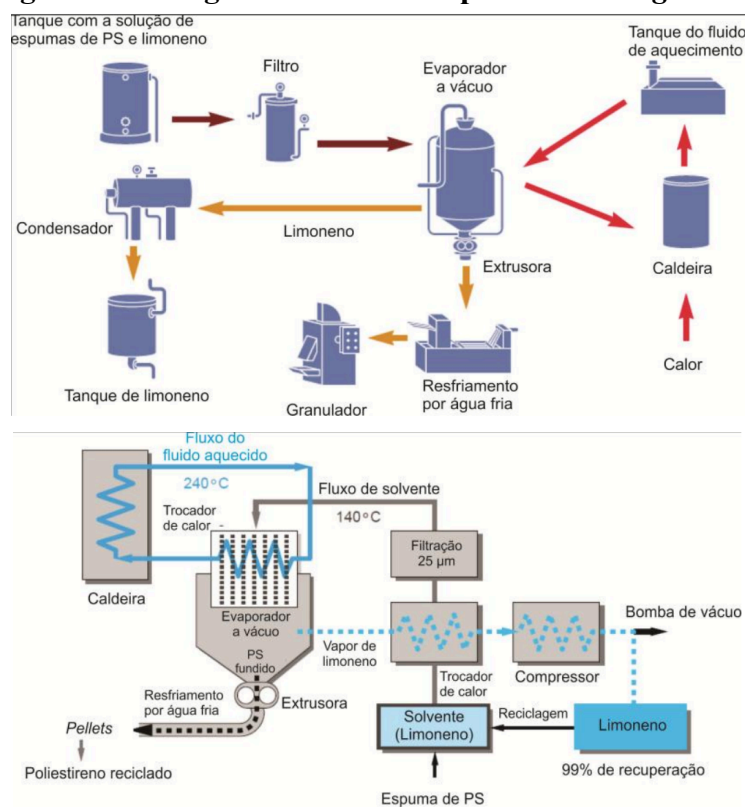
2.3.1. Projeto Orange R-Net

Em 1994, a Sony desenvolveu um projeto denominado *Orange R-Net*, que se destacou por ser um dos pioneiros a introduzir o método de reciclagem do poliestireno utilizando o d-limoneno. Uma das vantagens iniciais desse método foi a dissolução ocorrer em temperatura ambiente e diretamente dentro do tanque do caminhão de transporte do EPS, que

já estaria preenchido com o solvente. Este sistema possibilitou a redução significativa do volume de poliestireno expandido residual, chegando a uma proporção entre 1/50 e 1/100 do volume original no ponto de origem. Com apenas um veículo de coleta do sistema *Orange R-Net*, era possível recolher uma quantidade de EPS que, normalmente, exigiria de seis a dez caminhões para transporte (SONY, 2003).

Considerando a elevada seletividade do d-limoneno na dissolução, em que somente o poliestireno se solubiliza, a mistura então passa por um filtro de 25 µm para remover impurezas provenientes da coleta de material pós-consumo, possibilitando a retirada de etiquetas, partículas e outros contaminantes. Essa filtração acontece a uma temperatura mais elevada (140°C) com o intuito de facilitar a passagem da solução, reduzindo sua viscosidade. Depois essa mistura é submetida a uma evaporação à vácuo a 240°C para a evaporação do d-limoneno, que oxida antes do poliestireno, não produzindo oxidação ou degradação da cadeia polimérica, sendo que o vapor de solvente recuperado é utilizado para aquecer a primeira corrente de solução a ser filtrada, como esquematizado na Figura 17 abaixo. Assim, o limoneno condensado pode ser reutilizado “infinitamente”. O poliestireno separado passaria então por uma extrusora, sendo resfriado em um banho de água e peletizado em um granulador (CELLA, 2012).

Figura 17 – Diagrama do fluxo de processo *Orange R-Net*.



Fonte: Adaptado de SONY (2003).

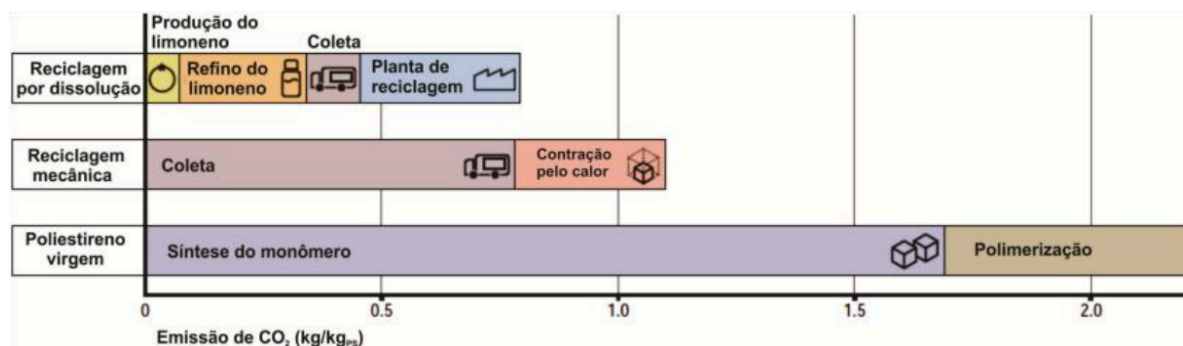
Nesse cenário, a empresa Sony também conduziu uma análise do ciclo de vida, uma técnica que abrange a avaliação do impacto ambiental de um produto ao longo de todas as suas fases de existência. Os dados mostrados na Tabela 4 e na Figura 18 comparam a reciclagem por dissolução, a reciclagem mecânica por compressão e aquecimento e a produção de poliestireno virgem.

Tabela 4 – Comparativo do impacto ambiental de diferentes formas de obtenção de poliestireno expandido.

Tipo de obtenção de EPS	Consumo de energia (MJ/kg_{PS})	Emissão de CO₂ (kg/kg_{PS})
Produção de EPS virgem	76,5	2,23
Reciclagem mecânica por compressão	16,1	1,12
Reciclagem por dissolução (d-limoneno)	12,8	0,79

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da SONY (2003).

Figura 18 – Comparativo da emissão de CO₂ para os diferentes tipos de obtenção de EPS.



Fonte: Adaptado de SONY (2003).

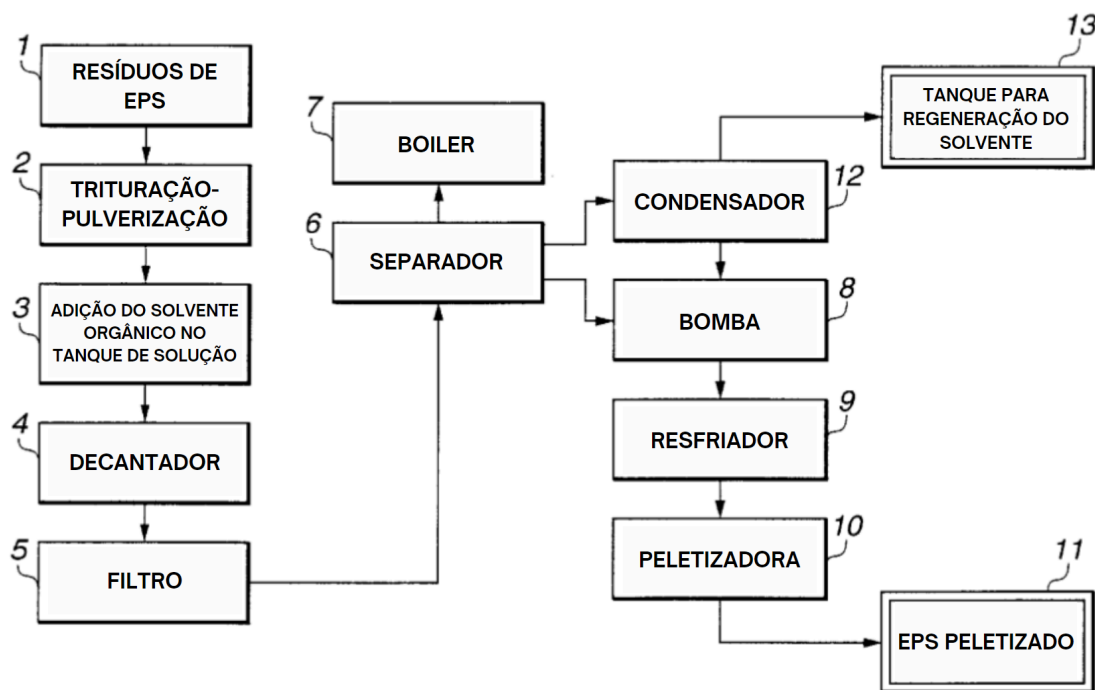
Uma demanda antecipada pela Sony foi a necessidade de retirar impurezas que se dissolvem no limoneno mas não são removidas por filtração, como o sangue ou a gordura, para isso o projeto *Orange R-Net* propõe o uso de filtros de terra diatomácea, material que é capaz de absorver sangue e gordura quando a mistura é aquecida entre 30 °C e 40 °C. Com o resfriamento e a centrifugação seria possível remover esses compostos, tornando possível a obtenção de material reciclado de alta qualidade (CELLA, 2012).

No entanto, esse último processo, por questões de praticidade e simplificação, pode ser substituído pela lavagem adequada da superfície contaminada segundo Cella (2012),

como é comum para o descarte de itens de plástico de uso cotidiano, como bandejas, caixas e embalagens no geral.

O projeto *Orange R-Net* foi patenteado em 2002 nos Estados Unidos (US 6500872 B1), tendo como inventores registrados Tsutomu Noguchi, Mayumi Miyashita e Miyuki Kamei, tendo como a entidade titular da patente a empresa Sony Corporation, cujo fluxograma é mostrado na Figura 19. Estima-se que pelo menos 200 toneladas de EPS foram recicladas pelo projeto (CELLA, 2017).

Figura 19 – Fluxograma do processo de reciclagem do poliestireno com d-limoneno patenteada (projeto *Orange R-Net*).



Fonte: Adaptado de NOGUCHI *et al.* (2002).

Segundo a patente da Sony (2002), a resina de poliestireno expandido reciclada é transformada em pellets de EPS com um diâmetro e um comprimento da ordem de 3 mm. Especificamente, é desejável que a quantidade de solvente residual na resina de poliestireno seja igual ou inferior a 0,4% em peso, se não for o caso, as propriedades do material reciclado, tais como a resistência ao aquecimento ou a resistência à tração, são consideravelmente reduzidas, deteriorando a qualidade do produto. Assim, ao fixar a quantidade aceitável de solvente residual em até 0,4 % em peso, é possível obter o material de alta qualidade com boas características.

2.3.2. Outras patentes

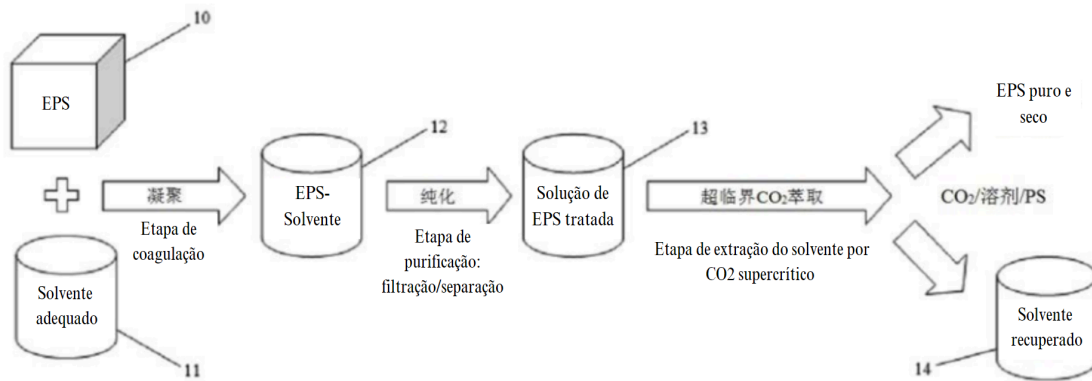
Ao pesquisar em bancos de patentes, como o Google Patents ou Espacenet, é possível encontrar diversos exemplos de processos de reciclagem de poliestireno expandido através de dissolução, com variações nas especificidades dependendo do solvente escolhido e da maneira de realizar a separação entre o EPS e o solvente.

A patente IL188855A, publicada em Israel pela Polimeri Europa S.p.A. em 2012, trata de um processo avançado para reciclagem de poliestireno expandido, que envolve a dissolução do poliestireno expandido em um solvente, separação dos componentes insolúveis, precipitação seletiva com um antissolvente, seguido de separação, lavagem e secagem do poliestireno precipitado. O antissolvente é um butanol, selecionado entre n-butanol, isobutanol ou sec-butanol, e o solvente é carbonato de dimetila, sozinho ou em mistura com até 25% de butanol. Nesta invenção, cujo título é “*Process for the recycling of expanded polystyrene*”, a precipitação do poliestireno é preferencialmente realizada alimentando-se a solução de poliestireno ao antissolvente sob agitação turbulenta. A alimentação da solução de poliestireno é preferencialmente feita na parte inferior do reator de precipitação, abaixo do sistema de agitação. A agitação turbulenta durante a fase de precipitação do poliestireno permite a obtenção de um precipitado sólido, evitando a formação de gel e minimizando a inclusão de solvente e aditivos no precipitado. O precipitado é separado por métodos convencionais, preferencialmente filtração, seguido de lavagem com o antissolvente. O polímero é então seco e extrudado. Na separação do solvente do antissolvente por destilação, o solvente é recuperado e reciclado para a dissolução do poliestireno, enquanto o antissolvente é reciclado para a precipitação do poliestireno (LUZZATO, 2012).

Já a patente CN107641216B, publicada na China em 2020 pelo *Nano and Advanced Materials Institute*, trata de um método para reciclar resíduos de EPS por dissolução, com o uso de dióxido de carbono supercrítico na etapa de extração, ilustrada na Figura 20. O método envolve a coagulação do EPS, dissolvendo-o em um solvente e, opcionalmente, adicionando aditivos, para obter uma solução de EPS. Após isso, a solução de EPS é purificada utilizando processos de filtração e separação. O CO₂ supercrítico é utilizado para extrair o solvente da solução purificada de EPS, resultando na recuperação do poliestireno. Em algumas versões deste método, é possível utilizar um solvente orgânico e sustentável, como limoneno, pineno e terpineno. Nesta patente, cujo título é “*Method for recovering waste foamed polystyrene*”, aditivos podem ser incluídos para agilizar a dissolução do EPS. Para a etapa de purificação, a filtração com um filtro Mesh 500 é suficientemente eficiente

para remover impurezas sólidas e líquidas, como o molho de soja, no caso de uma embalagem de alimento, por exemplo (KIFAN, 2020).

Figura 20 – Fluxograma do processo de recuperação do poliestireno com uso de solvente e CO₂ supercrítico.



Fonte: Adaptado de KIFAN (2020).

O método para reciclar o EPS de acordo com a patente EP3990528B1, publicada pela empresa finlandesa *FF-Future Oy* em 2023, compreende os passos de dissolver o material em um solvente que contém 1,3-dioxolano ou acetato de isoamila, em uma unidade de dissolução, obtendo assim uma solução composta por poliestireno dissolvido, e evaporar o solvente da solução obtida a uma temperatura na qual o poliestireno não se decompõe. Os solventes selecionados dissolvem o EPS, mas não outros compostos, adicionados em uma proporção de peso de 1:5 - 1:2 para obter uma solução composta por poliestireno dissolvido que não seja muito viscosa. Esta patente, cujo título é “*Method For Recycling Polystyrene And Solvent For Dissolving Polystyrene*”, também compreende a remoção de material sólido não dissolvido ou outros contaminantes da solução obtida contendo poliestireno dissolvido usando pelo menos um método de filtração e/ou separação. Após o passo de dissolução, o solvente é evaporado da solução a uma temperatura de 20 - 70 °C, o que torna possível utilizar o calor residual de outros processos no processo de evaporação (NIEMINEN, 2023).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste projeto de plano de reciclagem foi utilizado o *software* comercial Aspen Plus 2010 (ASPEN Technology, Inc., Cambridge, MA) para modelar o processo e dimensionar o equipamento responsável pela etapa de separação do EPS e solvente, calculando os parâmetros que iriam nortear a análise para a troca do solvente, como a solubilidade máxima e a densidade, de forma a garantir a manutenção e viabilidade dessa reciclagem. Esse *software* contém em sua base de dados propriedades físico-químicas de diferentes matérias-primas e solventes utilizados nos processos, modelos termodinâmicos e econômicos rigorosos.

Para este projeto, tomando como referência o Consumo Aparente Nacional (CAN) do ano de 2021, de 129,5 mil toneladas de isopor, e a relação entre o número de habitantes brasileiros e do município de São Carlos, é possível obter um consumo médio aproximado de poliestireno expandido na cidade do interior paulista por ano, apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Consumo estimado de EPS no município de São Carlos.

	Brasil	São Carlos
População (hab)	203.062.512*	254.822*
Consumo de EPS (t/ano)	129500**	162,5

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *IBGE (2023) e **ABIQUIM (2023).

Dado que o município conta com 5 Pontos de Entrega Voluntária, considerando uma superestimação em que 95% do EPS consumido na cidade é destinado a eles, torna-se possível calcular uma média de recebimento mensal, semanal e diária, considerando que esses ecopontos permanecem abertos durante finais de semana e feriados, como visto na Tabela 6.

Tabela 6 – Média de recebimento de EPS calculada para os ecopontos de São Carlos.

Recebimento de EPS	Total (5 Ecopontos)	Por ecoponto
Anual (t)	154,4	30,9
Mensal (kg)	12.865,3	2.573,1
Semanal (kg)	2.960,8	592,1
Diário (kg)	422,9	84,6

Fonte: Arquivo pessoal.

Devido à complexidade e custo elevado da estrutura de recuperação de solvente e poliestireno expandido, que inclui etapas como filtração e evaporação do solvente, além das

preocupações com segurança nos ecopontos e treinamento adequado dos operadores, faz-se necessário uma central capaz de processar esses grandes volumes para reciclagem.

Para isso, é essencial estabelecer uma escala de coleta e troca dos tanques contêineres nos ecopontos da cidade, ilustrada no Quadro 1. Semanalmente, em cada dia útil, um dos ecopontos teria sua coleta agendada logo pela manhã. Um caminhão sairia da central devidamente carregado com contêineres de solvente, realizando as trocas para direcionar o volume contendo EPS dissolvido de volta à central. Neste local, a mistura de EPS e d-limoneno seria processada para recuperar o solvente e encaminhar o EPS reciclado para resfriamento e posterior peletização. Além disso, a central estaria equipada com tanques reservas de d-limoneno para atender trocas não planejadas, como situações em que algum ecoponto receba um grande volume de Isopor® descartado e necessite de uma troca emergencial não programada.

Quadro 1 – Proposta de escala para a troca de contêineres de EPS dissolvido.

Dia da semana	Ecoponto
Segundas-feiras	São Carlos VIII
Terças-feiras	Jardim Paulistano
Quartas-feiras	Jardim Medeiros
Quintas-feiras	Cidade Aracy
Sextas-feiras	Vida Nova (Planalto Verde)

Fonte: Arquivo pessoal.

Assim, o sistema de recuperação de solvente e reciclagem do poliestireno expandido processaria o equivalente a um quinto do consumo semanal de EPS por dia, considerando apenas dias úteis. Esse arranjo possibilita definir os fluxos de entrada do equipamento principal da simulação de processos, com base em um tempo de operação pré-fixado, de 6 horas por dia.

Os cálculos realizados para determinação da quantidade de solvente necessária em cada um dos ecopontos semanalmente levaram em consideração os parâmetros teóricos já citados, como a densidade dos compostos e a solubilidade do EPS em d-limoneno, encontrados na literatura (Tabela 7), bem como o cálculo de densidade da mistura ponderada pela massa dos componentes, apresentado na Equação 1, a fim de dimensionar os tanques e definir a base de cálculo para a simulação no Aspen Plus (Tabela 8).

$$\rho_{mistura} = \frac{\rho_{EPS} \cdot m_{EPS} + \rho_{D-limoneno} \cdot m_{D-limoneno}}{m_{EPS} + m_{D-limoneno}} \quad (\text{Equação 1})$$

Tabela 7 – Parâmetros para os cálculos de quantidade de solvente.

¹ Solubilidade a 25°C (g/mL)	0,26
² Densidade D-limoneno (g/mL)	0,844
³ Densidade média EPS (g/mL)	0,0225

Fonte: Elaboração própria a partir de dados de ¹GARCÍA (2009), ²SONY (2003) e ³WINTERLING (2011).

Tabela 8 – Base de cálculo para o fluxo de entrada do evaporador em uma operação diária.

EPS	Massa (kg)	592,1
	Volume (L)	26.317,1
D-limoneno	Massa (kg)	1.922,2
	Volume (L)	2.277,4
Mistura	Massa (kg)	2.514,3
	Densidade (g/mL)	0,651
	Volume (L)	3.865,0

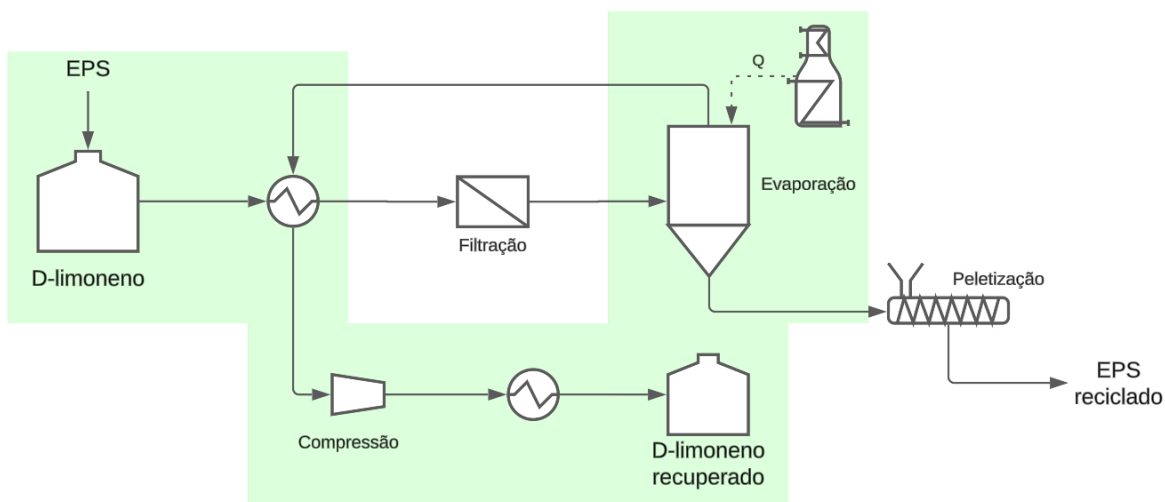
Fonte: Arquivo pessoal.

Esse dimensionamento sugere a instalação de no mínimo 4 contêineres de 1000 L por ecoponto da cidade, com o intuito de armazenar com segurança o solvente (2.277,4 L por ecoponto) e permitir a dissolução de 95% da média do EPS consumido em São Carlos, com o volume máximo da mistura totalizando 3.865 L. No total, são necessários 20 contêineres instalados.

Com a troca realizada semanalmente em cada um dos ecopontos, com processamento e recuperação de solvente diários na central, considerando a recuperação ideal e muito próxima de 100%, é possível delimitar uma reserva equivalente à troca de três dos cinco ecopontos (em torno de 6900 L de d-limoneno) para trocas emergenciais, pois ao final de cada dia útil, é esperado recuperar uma carga de solvente para realimentar a reserva na central. Por isso, na central, o número mínimo de contêineres para armazenamento do solvente é de 7 tanques.

O fluxograma do processo completo é apresentado na Figura 21, compreendendo as etapas de dissolução do EPS em um tanque contendo d-limoneno, aquecimento parcial da mistura, filtração para a remoção de impurezas, evaporação à vácuo para a recuperação do solvente e do poliestireno fundido. A etapa de filtração será considerada ideal para efeitos de simplificação, por isso a simulação só abrange a etapa principal da separação dos dois componentes da mistura, EPS e d-limoneno, destacada no fluxograma.

Figura 21 – Fluxograma simplificado do processo com destaque (em verde) para as etapas envolvidas na simulação.



Fonte: Arquivo pessoal.

Com o intuito de simular o processo contínuo, operando durante as 6 horas diárias, transformaram-se os volumes processados de EPS e d-limoneno, considerados na Tabela 9, em fluxos mássicos.

Tabela 9 – Fluxo mássico de entrada dos componentes da simulação.

Fluxo mássico de entrada (kg/h)	EPS	D-limoneno
	98,7	320,4

Fonte: Arquivo pessoal.

Para uma simulação que deve considerar a interação complexa e não ideal em um sistema com um polímero e um solvente orgânico, é essencial selecionar um pacote termodinâmico apropriado entre as opções do *software* Aspen Plus. Entre os pacotes disponíveis, optou-se pelo NRTL (*Non-Random Two-Liquid*), devido à sua eficácia em sistemas com interações complexas e à sua adequação para situações em que o comportamento líquido-vapor é relevante. O NRTL leva em conta a interação local entre as moléculas, o que pode resultar em maior precisão para certos sistemas específicos.

Assim, ao considerar as condições de entrada como as condições ambiente, cuja temperatura é de 25°C e a pressão de 1 bar, o processo foi simulado a fim de obter o dimensionamento dos equipamentos e prever o comportamento das fases líquidas e gasosas. O principal objetivo foi assegurar uma separação eficaz entre o soluto e o solvente, atendendo ao critério estabelecido de que a quantidade de solvente residual na resina de poliestireno

deveria ser igual ou inferior a 0,4% em peso, de modo a garantir que o EPS reciclado apresentasse qualidade comparável à de uma resina virgem. O objetivo secundário foi garantir que o processo não implicasse gastos energéticos tão altos quanto os do processo tradicional de produção de EPS, tornando-o viável do ponto de vista da economia circular.

É importante destacar que a etapa de dissolução do EPS no solvente dentro do tanque foi considerada ideal, com base na solubilidade máxima de 0,26 g/cm³, e está representada de forma ilustrativa no fluxograma de processo do *software*. Em termos de relevância para os resultados da simulação, as correntes de processo efetivamente analisadas foram numeradas, com a Corrente 1 correspondendo ao fluxo de entrada no processo de recuperação do EPS na central, após o recolhimento dos tanques nos ecopontos da cidade.

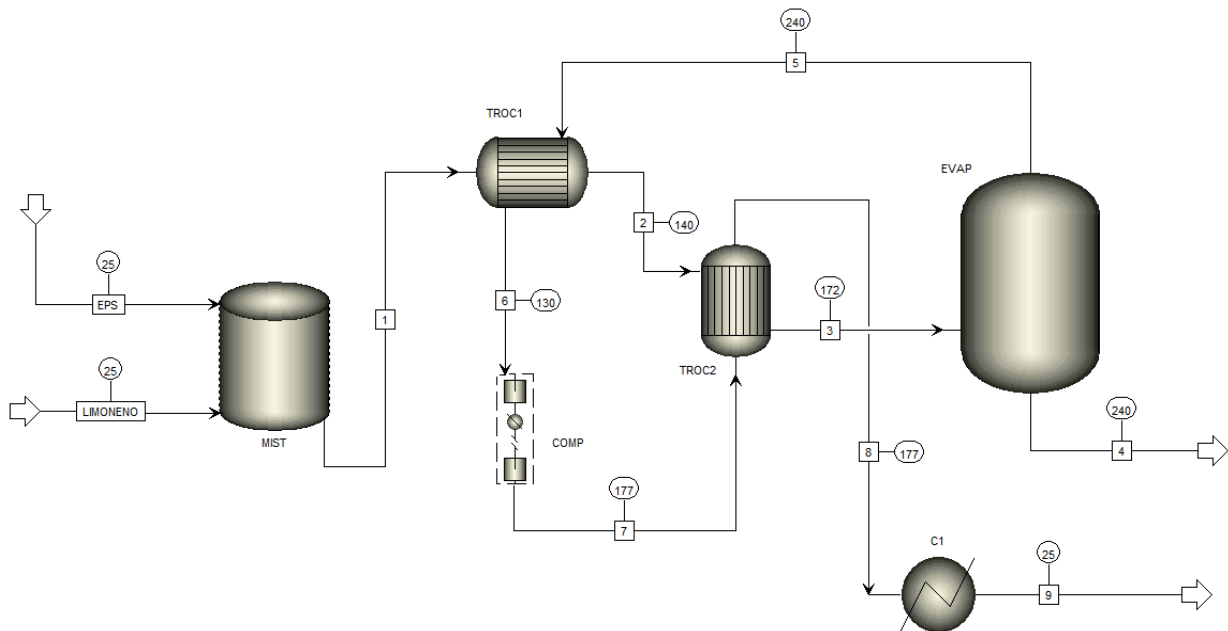
3.1. Primeira simulação

A primeira simulação foi realizada considerando os equipamentos: um tanque misturador (MIST), dois trocadores de calor para integração energética (TROC1 e TROC2), um compressor de múltiplos estágios (COMP), um *cooler* (C1) e o evaporador tipo vaso *flash* (EVAP). As condições de temperatura para as operações de filtração e evaporação foram determinadas com base no projeto *Orange R-Net*, patenteado pela Sony, já que as informações na literatura sobre a temperatura de degradação da mistura de d-limoneno e EPS são escassas e apenas dão conta que o solvente puro pode começar a sofrer decomposição na faixa de 200-250°C.

Assim, para a etapa de filtração das impurezas dissolvidas na mistura a temperatura seria de 140°C (após a primeira integração energética) e para a etapa de separação dos componentes principais a temperatura de operação seria de 240°C.

Nesta primeira simulação, mostrada na Figura 22, as condições de vácuo no evaporador foram simuladas com uma pressão de 0,1 bar, valor comumente atribuído em operações desse tipo na indústria. Para a recuperação do solvente, foi utilizado um compressor de múltiplos estágios para elevar a pressão do vapor de 0,1 bar para 1 bar e posteriormente armazená-lo em estado líquido. Um cálculo básico foi realizado para determinar o número de estágios, utilizando a razão de compressão total (10) e uma razão de compressão por estágio típica para muitos compressores (1,5). Foi possível mensurar que 6 estágios seriam suficientes para elevar a pressão, sem que a temperatura atingisse valores sensíveis para o solvente.

Figura 22 – Simulação do processo no Aspen Plus com a pressão de operação do evaporador de 0,1 bar.



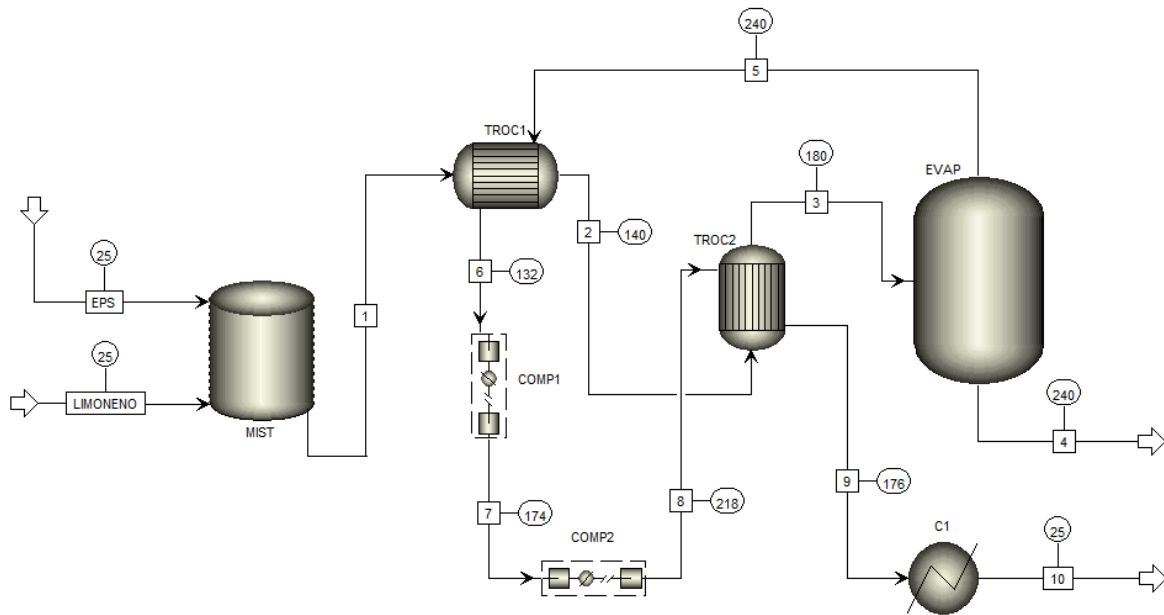
Fonte: Arquivo pessoal.

3.2. Segunda simulação

A segunda simulação foi realizada considerando os equipamentos: um tanque misturador (MIST), dois trocadores de calor para integração energética (TROC1 e TROC2), dois compressores de múltiplos estágios (COMP1 e COMP2), um cooler (C1) e o evaporador tipo vaso *flash* (EVAP). As condições de temperatura para as operações de filtração e evaporação foram as mesmas utilizadas na simulação anterior, porém a pressão no evaporador foi modificada para 0,01 bar, a fim de obter melhores resultados na separação entre o d-limoneno e o EPS.

Devido a diminuição da pressão de operação do evaporador, foi necessário acrescentar outro compressor de múltiplos estágios, ambos com 6 estágios, como visto na Figura 23, seguindo o mesmo cálculo citado anteriormente.

Figura 23 – Simulação do processo no Aspen Plus com a pressão de operação do evaporador de 0,01 bar.



Fonte: Arquivo pessoal.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Primeira simulação

Os resultados relevantes para a primeira simulação, cuja pressão de operação dentro do evaporador é de 0,1 bar, calculados pelo Aspen Plus, são apresentados no Quadro 2.

Quadro 2 – Caracterização das correntes da primeira simulação.

Corrente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Equipamento de saída	MIST	TROC1	TROC2	EVAP	EVAP	TROC1	COMP	TROC2	C1	
Equipamento de entrada	TROC1	TROC2	EVAP		TROC1	COMP	TROC2	C1		
Fase	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Vapor	Vapor	Líquida/ Vapor	Líquida/ Vapor	Líquida	
Temperatura (°C)	25	140	172,2	240	240	130,3	177,2	176,8	25	
Pressão (bar)	1	1	1	0,1	0,1	0,1	1	1	1	
Fração mássica de vapor	0	0	0	0	1	1	0,97	0,69	0	
Fração mássica de líquido	1	1	1	1	0	0	0,03	0,31	1	
Densidade (g/cm³)	0,65	0,61	0,60	0,34	3,2E-04	4,1E-04	3,8E-03	5,2E-03	0,84	
Fluxo mássico (kg/h)	Total	419,1	419,1	419,1	102,33	316,77	316,77	316,77	316,77	316,77
	D-limoneno	320,4	320,4	320,4	3,63	316,77	316,77	316,77	316,77	316,77
	EPS	98,7	98,7	98,7	98,7	0	0	0	0	0
Fração mássica	D-limoneno	0,764	0,764	0,764	0,035	1	1	1	1	1
	EPS	0,236	0,236	0,236	0,965	0	0	0	0	0

Fonte: Arquivo pessoal.

Nesta simulação, destacam-se alguns pontos: a densidade da corrente 1 e as frações mássicas da corrente 4.

A corrente 1 (corrente de entrada composta pelo EPS dissolvido em d-limoneno) apresenta uma densidade de 0,65 g/cm³, o que corresponde a densidade da mistura quando a solubilidade máxima teórica (0,26 g/cm³) é atingida. Isso significa que, a partir dessa densidade, o tanque com a mistura deverá ser transferido do ponto de coleta para a central, onde o processo de separação proposto será iniciado. Por sua praticidade, a densidade é um parâmetro mais simples de monitorar do que a solubilidade máxima. Um densímetro comum pode ser utilizado no ecoponto para avaliar a capacidade dos tanques em dissolver mais peças de EPS.

A corrente 4, que corresponde à saída inferior do evaporador, composta principalmente de EPS reciclado, com uma parcela de d-limoneno residual, é um importante indicativo para o sucesso da simulação e, na prática, do processo de separação. A fração mássica de EPS foi de 0,965 (96,5% em peso) e a fração mássica de solvente residual foi 0,035 (3,5% em peso).

De acordo com a patente da Sony (2002), é desejável que a quantidade de solvente residual na resina de poliestireno seja igual ou inferior a 0,4% em peso, para que as propriedades do material reciclado, tais como a resistência ao aquecimento ou a resistência à tração, não sejam reduzidas. Esse objetivo não foi alcançado durante a primeira simulação, pois com a inviabilidade de aumentar a temperatura de operação do evaporador devido à possibilidade de degradação do solvente, a pressão de 0,1 bar não foi suficientemente baixa para atingir o percentual de d-limoneno residual recomendado.

Portanto, sob condições normais de operação a vácuo na indústria, é possível que a pureza requerida do EPS reciclado não seja alcançada. Nesse caso, faz-se necessário ensaios experimentais para corroborar ou refutar os resultados obtidos na simulação.

Além da caracterização das correntes, o simulador forneceu o consumo energético (Tabela 10) e a emissão de carbono (Tabela 11) correspondente a essa configuração de processo, baseando-se no consumo de utilidades. É importante ressaltar que essa análise não considera outras operações relevantes para a recuperação do EPS e solvente, como a filtração e a peletização, que não foram simuladas pelo *software*.

Tabela 10 – Consumo energético da primeira simulação.

	MJ/h	MJ/kg _{EPS}
Utilidades quentes	136,87	1,39
Utilidades frias	167,49	1,7
Utilidades - Total	304,37	3,08

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 11 – Emissão de carbono da primeira simulação.

	kgCO ₂ /h	kgCO ₂ /kg _{EPS}
Emissão de carbono	9,0	0,09

Fonte: Arquivo pessoal.

Considerando as referências da patente japonesa (Tabela 4), mensuradas em relação à massa de EPS reciclado, a energia e a emissão de carbono estão subdimensionadas, como era

esperado, já que parte do processo não está representado na simulação, além de aspectos como a produção e o refino do solvente e o transporte que também não estão sendo considerados neste estudo.

Em comparação, o consumo energético do projeto *Orange R-net* era de 12,8 MJ/kg_{EPS}, enquanto o consumo simulado foi de 3,08 MJ/kg_{EPS}, cerca de um quarto da energia gasta no projeto real. A pegada de carbono do projeto da multinacional (0,79 kgCO₂/kg_{EPS}) resultou em um número quase 9 vezes maior que a emissão obtida pelo simulador (0,09 kgCO₂/kg_{EPS}), porém é possível inferir pela Figura 18 que o valor aproximado de emissão que corresponde somente à etapa de reciclagem era menor, cerca de 0,3, valor mais próximo do dado calculado pelo Aspen Plus, considerando as simplificações de processo já mencionadas.

Também é válido destacar como o Aspen Plus calcula esses parâmetros: transformando a demanda de utilidades em demanda de combustíveis, utilizando o gás natural como referência para o cálculo, com um fator de eficiência de conversão de energia de 85%. Só então essa quantidade é convertida em consumo energético e emissão de carbono equivalente. No entanto, é necessário salientar que a matriz energética brasileira é comparativamente mais sustentável do que a japonesa, que ainda depende de gás natural e carvão. Isso sugere que o cálculo utilizado pelo *software* é mais adequado para o contexto asiático, e pode-se inferir que o equivalente de emissão de carbono em um projeto similar no Brasil seria ainda menor.

Pode-se afirmar que os dados obtidos não são incoerentes, mas são insuficientes para determinar os gastos energéticos e as emissões de gases de efeito estufa associadas ao processo de reciclagem do EPS por dissolução. Portanto, ensaios em escala piloto poderiam complementar o estudo, especialmente ao considerar o transporte dos tanques, que pode ser uma etapa crucial para avaliar a viabilidade do processo.

Com o intuito de tentar alcançar o parâmetro de até 0,4% em peso de solvente residual na corrente de saída do EPS reciclado, foi realizada uma segunda simulação, considerando uma nova pressão de operação no evaporador, de 0,01 bar, com as adaptações necessárias no processo para que o d-limoneno fosse recuperado a uma pressão e temperatura ambientes, possibilitando sua reutilização.

4.2. Segunda simulação

Os resultados relevantes para a segunda simulação, cuja pressão de operação dentro do evaporador é de 0,01 bar, calculados pelo Aspen Plus, são apresentados no Quadro 3.

Quadro 3 – Caracterização das correntes da segunda simulação.

Corrente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Equipamento de saída	MIST	TROC1	TROC2	EVAP	EVAP	TROC1	COMP1	COMP2	TROC2	C1
Equipamento de entrada	TROC1	TROC2	EVAP		TROC1	COMP1	COMP2	TROC2	C1	
Fase	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Líquida/Vapor	Líquida
Temperatura (°C)	25	140	180	240	240	132	174	218	176	25
Pressão (bar)	1	1	1,0	0,01	0,01	0,01	0,1	1	1,0	1
Fração mássica de vapor	0	0	0	0	1	1	1	1	0,9528 49102	0
Fração mássica de líquido	1	1	1	1	0	0	0	0	0,0471 50898	1
Densidade (g/cm ³)	0,65	0,61	0,59	0,33	3,2E-05	4,1E-05	3,7E-04	3,3E-03	3,8E-03	0,84
Fluxo mássico (kg/h)	Total	419,1	419,1	419,1	99,1	320,0	320,0	320,0	320,0	320,0
	D-limoneno	320,4	320,4	320,4	0,4	320,0	320,0	320,0	320,0	320,0
	EPS	98,7	98,7	98,7	98,7	0	0	0	0	0
Fração mássica	D-limoneno	0,764	0,764	0,764	0,004	1	1	1	1	1
	EPS	0,236	0,236	0,236	0,996	0	0	0	0	0

Fonte: Arquivo pessoal.

Nesta segunda simulação, a corrente 4 (saída inferior do evaporador, composta principalmente de EPS reciclado com uma parcela de d-limoneno residual) atingiu o resultado esperado de separação entre os dois componentes: a fração mássica de EPS foi de 0,996 (99,6% em peso) e a fração mássica de solvente residual foi 0,004 (0,4% em peso). Esse resultado aponta para uma conclusão importante: só se alcança a pureza requerida operando no limite da temperatura do solvente, o que implica em uma possível degradação desse solvente, e em um nível de vácuo muito elevado, que é caro e operacionalmente difícil de manter.

Assim, mesmo que na simulação tenha se alcançado o objetivo de produzir um poliestireno reciclado de alta qualidade, com resistência ao aquecimento ou à tração semelhantes a um polímero virgem, não é possível descartar a necessidade de testes experimentais com as mesmas condições de processo para assegurar que essa pureza é, de fato, atingida.

Baseando-se no consumo de utilidades, também foram calculados o consumo energético (Tabela 12) e a emissão de carbono (Tabela 13) desta segunda simulação.

Tabela 12 – Consumo energético da segunda simulação.

	MJ/h	MJ/kg _{EPS}
Utilidades quentes	130,98	1,33
Utilidades frias	192,80	1,95
Utilidades - Total	323,84	3,28

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 13 – Emissão de carbono da segunda simulação.

	kgCO ₂ /h	kgCO ₂ /kg _{EPS}
Emissão de carbono	8,62	0,09

Fonte: Arquivo pessoal.

Em comparação aos resultados obtidos com a primeira simulação, os números são consideravelmente semelhantes, sendo que o consumo energético desse processo é de 3,28 MJ/kg_{EPS} e a emissão de carbono é a mesma (0,09 kgCO₂/kg_{EPS}). As considerações anteriores são igualmente relevantes para este caso, isto é, espera-se que os valores sejam inferiores aos do projeto japonês *Orange R-net*, uma vez que parte do processo não está incluída na simulação, além de que aspectos como a produção e o refino do solvente e o transporte não estão contemplados neste estudo.

Apesar da análise não abranger o processo em sua totalidade, é possível inferir que, ao considerar todos os aspectos, incluindo o transporte dos tanques de solução, o processo de reciclagem teria um consumo energético menor do que o processo de produção de poliestireno virgem e um impacto significativamente reduzido nas emissões de carbono, resultando em benefícios para a cidade de São Carlos.

Outra consideração importante é que, assim como na primeira simulação, a densidade da corrente 1 é de 0,65 g/cm³. Isso significa que, para determinar a necessidade da troca do tanque de recebimento de resíduos de EPS, é suficiente monitorar as variações na densidade da mistura com um densímetro no próprio ecoponto. Quando a densidade atingir 0,65 g/cm³, que corresponde à solubilidade máxima de EPS no solvente, o tanque deve ser desativado temporariamente e a central acionada para realizar o recolhimento e processamento da solução.

Em relação à demanda de d-limoneno, uma análise que pode ser feita é a seguinte: com a previsão de Santos (2024) para a safra brasileira de laranjas de 2023/24 no total de 1,5 milhões de toneladas, considerando que o óleo representaria 0,31% dessa massa segundo o esquema apresentado por Ringblom (2017) e utilizando o fator de 90% para a conversão da

massa de óleo em d-limoneno, seriam produzidas 4185 toneladas de d-limoneno no Brasil durante o ano, com a ressalva de que nem todas as empresas do setor investem nessa extração hoje. Desse montante, a partir das considerações feitas anteriormente neste trabalho, o volume total de d-limoneno necessário, levando em conta todos os ecopontos e os tanques reservas na central de processamento, é de 18.220 L, equivalente a aproximadamente 15 toneladas. Esse número, cerca de 280 vezes menor que o montante total teórico a ser explorado pelo mercado do d-limoneno, indica que a aplicação para esse tipo de projeto é viável, especialmente em um município como São Carlos, localizado no cinturão citrícola, onde há matéria-prima suficiente para expandir as aplicações.

Dentro do escopo proposto neste trabalho, por meio da simulação realizada no Aspen Plus, fica claro que o projeto de reciclagem do polímero popularmente conhecido como isopor®, na cidade de São Carlos, apresenta um potencial positivo no contexto da economia circular. Para futuros estudos, além de atestar a eficiência da separação na configuração simulada neste trabalho por meio de ensaios experimentais, é crucial avaliar o aspecto econômico do projeto. Isso garantirá a viabilidade de sua implementação, seja pela prefeitura ou por meio de uma parceria entre o setor público e a iniciativa privada.

4.2.1. Dimensionamento dos equipamentos

Diante dos resultados positivos da segunda simulação, a partir da ferramenta APEA (*Aspen Process Economic Analyzer*) e das informações provenientes da literatura, principalmente da patente da Sony, foi possível dimensionar os principais equipamentos do processo de reciclagem do EPS pela dissolução em d-limoneno.

Para isso, foram considerados os equipamentos: dois trocadores de calor (TROC1 e TROC2), dois compressores de múltiplos estágios (COMP1 e COMP2) e o evaporador tipo vaso *flash* (EVAP). Também há o filtro não representado na simulação localizado na corrente 2, anterior ao TROC2. Esse filtro foi considerado ideal por remover todas as impurezas da mistura e foi omitido da simulação, porém seu modelo, de acordo com Kifan (2020) poderia ser escolhido considerando um Mesh 500, suficiente para remover adequadamente as impurezas sólidas ou líquidas.

Os dois compressores foram previamente dimensionados com base no cálculo da razão de compressão total e uma razão de compressão por estágio típica de 1,5. Como resultado, foi determinado que ambos teriam 6 estágios: o primeiro estágio para elevar a pressão de 0,01 bar para 0,1 bar e o segundo estágio para aumentar essa pressão de 0,1 bar para 1 bar.

Os modelos de trocadores de calor, fundamentais para a integração energética do processo, foram selecionados como casca e tubo, com ambos os fluidos quentes circulando pelo lado da casca. Essa configuração foi escolhida porque o vapor de d-limoneno no lado da casca oferece maior facilidade de manutenção e robustez para suportar as elevadas temperaturas do processo. Além disso, o vapor pode ser distribuído de maneira mais eficiente ao longo da casca, aproveitando um caminho mais longo para maximizar a área de troca de calor com o fluido frio que passa pelos tubos. O dimensionamento para ambos é apresentado no Quadro 4.

Quadro 4 – Dimensionamento dos trocadores de calor calculado no Aspen Plus.

Trocador de calor		TROC1	TROC2
Tipo TEMA		BEM	BEM
Diâmetro externo dos tubos	(in)	0,75	0,75
	(mm)	19,05	19,05
Pitch	(in)	0,9375	0,9375
	(mm)	23,81	23,81
Padrão		30-Triangular	30-Triangular
Material		Aço carbono	Aço carbono
Comprimento de tubo	(in)	94,48	47,24
	(m)	2,40	1,20
Número de tubos		54	51
Número de passagens (tubo)		2	1

Fonte: Arquivo pessoal.

O evaporador, funcionando em uma condição de alto vácuo, foi simulado no *software* como um vaso *flash*, especificado para fins de cálculo de dimensionamento como um “*Standart vertical tube evaporator*” e, a partir das correntes de entrada e saída, foram obtidos os parâmetros apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Dimensionamento do evaporador calculado no Aspen Plus.

Equipamento	EVAP
Área superficial (m ²)	13,6
Diâmetro (m)	1,11
Altura (m)	3,33
Volume (L)	3210

Fonte: Arquivo pessoal.

Dado o volume do evaporador, a escala da operação pode ser classificada como pequena a média, uma vez que essa classificação depende do tipo de aplicação industrial do equipamento.

Em qualquer hipótese, é evidente que esse tipo de projeto de reciclagem, especialmente utilizando métodos menos convencionais que a reciclagem mecânica, contribui para a discussão sobre a redução do impacto ambiental causado pelo descarte inadequado do EPS e para a conscientização sobre a promoção da circularidade em cidades brasileiras como São Carlos.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

No contexto da promoção de práticas voltadas para a economia circular, o projeto de reciclagem do poliestireno expandido por meio da dissolução em d-limoneno na cidade de São Carlos se destaca como uma opção promissora e, a princípio, viável, em contraste com a produção de resina virgem ou com os métodos tradicionais de reciclagem mecânica.

Cumpriram-se os objetivos primordiais de dimensionar os principais equipamentos da instalação industrial proposta e analisar as condições operacionais a fim de alcançar a melhor eficiência, considerando as limitações químicas dos componentes, especialmente a temperatura de degradação do solvente. O resultado revelou que o controle sobre as condições do processo pode ser bastante exigente, particularmente no que diz respeito ao alto nível de vácuo necessário para alcançar a separação ideal entre EPS e d-limoneno.

A estratégia adotada inclui a utilização da estrutura já existente dos ecopontos de São Carlos, além de uma central que abrigará a instalação industrial dedicada à reciclagem do EPS. Também foi sugerido um cronograma para a troca dos tanques de solvente de acordo com o dia da semana, com um sistema de monitoramento da solubilidade máxima das soluções utilizando um densímetro. A densidade ideal para acionar a central, caso necessário, foi estabelecida em $0,65 \text{ g/cm}^3$.

Além disso, foi realizada uma análise do impacto ambiental comparando o consumo energético do processo de reciclagem proposto com o da produção de polímero virgem, utilizando como referência o projeto japonês *Orange R-Net* patentado pela Sony. Em ambas as simulações, tanto a emissão de carbono, medida em $\text{kgCO}_2/\text{kg}_{\text{EPS}}$, quanto o consumo energético, medido em $\text{MJ}/\text{kg}_{\text{EPS}}$, estiveram abaixo dos valores de referência disponíveis. Embora esses resultados sejam promissores, eles podem indicar um possível subdimensionamento do impacto ambiental real do projeto, devido aos fatores discutidos no trabalho.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

1. Ensaio experimentalis: fazem-se necessários ensaios experimentais para atestar a eficiência e a viabilidade de aplicar essas mesmas condições de temperatura e pressão simuladas pelo software Aspen Plus em um projeto piloto.
2. Análise econômica: o viés econômico também é outro cuja avaliação minuciosa implica no avanço ou no descarte de um projeto como esse. É fundamental realizar uma análise econômica para avaliar o investimento necessário para a compra, instalação e manutenção dos equipamentos, aspecto essencial para determinar a viabilidade do projeto proposto.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. As Indústrias De Transformação E Reciclagem De Plástico No Brasil. **PERFIL 2022**, São Paulo. Disponível em: <<https://www.abiplast.org.br/>>. Acesso em: 15 de maio de 2024.

ABIPLAST. **Índice de Reciclagem Mecânica de Plástico no Brasil Atinge 25,6% em 2022, Revela Estudo Do PICPlast**. 14 nov. 2023. Disponível em: <<https://www.abiplast.org.br/noticias/indice-de-reciclagem-mecanica-de-plastico-no-brasil-atinge-256-em-2022-revela-estudo-do-picplast/>>. Acesso em: 27 de maio de 2024.

ABIQUIM, EPS - Aplicações. **Comissão Setorial do EPS**, 2023. Disponível em: <<https://www.epsbrasil.eco.br/aplicacoes.html>>. Acesso em: 20 de maio de 2024.

ABIQUIM, EPS - Mercado brasileiro 2021. **Comissão Setorial do EPS**, 2023. Disponível em: <<https://www.epsbrasil.eco.br/mercado.html>>. Acesso em: 14 de abril de 2024.

ABRE – Associação Brasileira de Embalagem. **Simbologia de Descarte Seletivo de Embalagens (2013)**. 22 nov. 2019. Disponível em: <<https://www.abre.org.br/documento/simbologia-de-descarte-seletivo-de-embalagens/>>. Acesso em: 16 de maio de 2024.

BIZZO, Humberto R.; HOVELL, Ana Maria C.; REZENDE, Claudia M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química nova**, v. 32, p. 588-594, 2009.

BRANDRUP, J.; BROWN, R. Recycling and recovery of plastics. **Hanser Publishers**, 1996.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Brasil conta com mais de 3,4 mil pontos de coleta para descarte e destinação correta do lixo eletrônico em todo o país**. [Brasília]: Ministério do Meio Ambiente, 27 abr. 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/pt-br/noticias/meio-ambiente-e-clima/2022/04/brasil-counta-com-mais-de-3-4-mil-pontos-de-coleta-para-descarte-e-destinacao-correta-do-lixo-eletronico-em-todo-o-pais>>. Acesso em: 20 de maio de 2024.

CATI – Coordenadoria de Assistência Técnica Integral. Maior produtor de laranja e exportador de suco de laranja do mundo, SP deve manter setor ativo para atender demanda pela fruta rica em vitamina C. **Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo**. 31 mar. 2020. Disponível em: <<https://www.cati.sp.gov.br/portal/imprensa/noticia/maior-produtor-de-laranja-e-exportador-de-suco-de-laranja-do-mundo-sp-deve-manter-setor-ativo-para-atender-demanda-pela-fruta-rica-em-vitamina-c>>. Acesso em: 14 de abril de 2024.

CELLA, R. F. et al. Reciclagem de espumas semi-rígidas de poliestireno pela dissolução em terrenos e secagem em secador de tambor. 112 p. **Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 2012.

CELLA, R. F. et al. Avaliação da viabilidade técnica de processos de reciclagem de espuma semirrígida de poliestireno por meio da dissolução. 139 p. **Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 2017.

CHEMEUROPE. **Encyclopedia: Polystyrene.** Disponível em: <https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Polystyrene.html#_ref-ILO-safety-card_0/>. Acesso em: 23 de maio de 2024.

CNM. CNM orienta sobre a implantação dos Ecopontos e dos Locais de Entrega Voluntária. **Meio Ambiente e Saneamento.** 22 jul. 2015. Disponível em: <<https://www.cnm.org.br/comunicacao/noticias/cnm-orienta-sobre-a-implantacao-dos-ecopontos-e-dos-locais-de-entrega-voluntaria>>. Acesso em: 20 de maio de 2024.

COELHO, T. Brasil é o 4º maior produtor de lixo plástico do mundo e recicla apenas 1%. **Portal G1.** 04 mar. 2019. Disponível em: <https://g1.globo.com/natureza/noticia/2019/03/04/brasil-e-o-4o-maior-produtor-de-lixo-plastico-do-mundo-e-recicla-apenas-1.ghtml?fbclid=IwAR18LXlkeFybm8s1th7EaMUZ_LVAvzNJVtRR9eCwN4fzbRO6q5feOkEub-0>. Acesso em: 15 de maio de 2024.

ECYCLE. **Isopor é útil, mas tem grande impacto ambiental.** [S. l.], 14 jul. 2010. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/eps-isopor/>>. Acesso em: 15 de maio de 2024.

ELGHARBAWY, Abdallah. Expandable polystyrene production and market survey-A review. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 66, n. 5, p. 87-91, 2023.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Citricultura terá mapeamento de estoques de carbono e fauna silvestre.** 29 mar. 2022. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/69139029/citricultura-tera-mapeamento-de-estoques-de-carbono-e-fauna-silvestre>>. Acesso em: 22 de maio de 2024.

FIPAI - Fundação para o Incremento da Pesquisa e do Aperfeiçoamento Industrial. Diagnóstico da Gestão de Resíduos Sólidos: Relatório Preliminar. **Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos de São Carlos.** São Carlos, 2019.

FRISCH, K. C., History of Science and Technology of Polymeric Foams. **History of Polymer Science and Technology**, eds. Seymour, R. B., Marcel Dekker, New York. 1982.

GARCÍA, M. T. et al. Recycling extruded polystyrene by dissolution with suitable solvents. **Journal of material cycles and waste management**, v. 11, p. 2-5, 2009.

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

GOTO, A. K.; SOUZA, M. T. S. A Contribuição da Logística Reversa na Gestão de Resíduos Sólidos: uma análise dos canais reversos de pneumáticos. **Associação Nacional De Pós-Graduação e Pesquisa em Administração (ANPAD)**, 2008. Disponível em: <http://www.anpad.org.br/diversos/down_zips/38/GOL-B2813.pdf>. Acesso em: 14 de abril de 2024.

GREELEY, Thomas R. A review of expanded polystyrene (EPS) properties, performance and new applications. **Insulation Materials, Testing and Applications**, 3rd Volume, v. 3, p. 224, 1997.

HAWERROTH, M.; PIETROBELLI, J. M. T. A. Reciclagem química do poliestireno expandido por meio de solventes distintos. **Universidade Tecnológica Federal do Paraná**. 2019.

JORNAL da USP. APENAS 9% do plástico global é reciclado; no Brasil, a porcentagem é ainda menor. **Universidade de São Paulo**. 06 mar. 2024. Disponível em: <<https://jornal.usp.br/?p=730589>>. Acesso em: 15 de maio de 2024.

JUNIOR, S. V. C.. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª edição. Artliber. São Paulo, 2006.

KAMPOURIS, E.M. et al. A Model Process for the Solvent Recycling of Polystyrene. **Polymer engineering and science**. v. 28, p. 534- 537. 1988.

KIFAN, L. et al. **Method for recovering waste foamed polystyrene**. Titular: Nano and Advanced Materials Institute. CN n. 107641216B. Depósito: 22 set. 2016. Concessão: 07 ago. 2020.

KU, P. L. Polystyrene and styrene copolymers. I. Their manufacture and application. **Advances in Polymer Technology**, 8(2), 177–196. 1988.

LOURDES, B. A; LANA, F. A. Análise Ambiental Do Processo De Reciclagem De Poliestireno Através Do D-Limoneno. **Trabalho de Conclusão de Curso. Engenharia Ambiental – FACTHUS**, 2017.

LUZZATO. **Process for the recycling of expanded polystyrene**. Titular: Polimeri Europa Spa. IL n. 188855A. Depósito: 17 jan. 2008. Concessão: 30 abr. 2012.

MAITY, Sukhendu et al. Cytogenotoxic potential of a hazardous material, polystyrene microparticles on *Allium cepa* L. **Journal of Hazardous Materials**, v. 385, p. 121560, 2020.

MEISTER, Bernard J.; CUMMINGS, Clark J. Commercial processes for the manufacture of polystyrene. **Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers**, p. 43-72, 2003.

MISHRA, V. Recycling of Styrofoam (EPS) with Limonene. **International Journal of Pharmaceutical Research and Applications**, Volume 7, Issue 3 May-June 2022, pp: 1115-1120, 2022.

MOLLEHUARA, M.A. et al. Systematic review: Analysis of the use of D-limonene to Reduce the Environmental Impact of Discarded Expanded Polystyrene (EPS). **Professional Academic School of Environmental Engineering, Universidad Continental**. Huancayo, Perú, 2022.

NAÇÕES UNIDAS. O uso exagerado de plástico durante a pandemia de COVID-19 afeta os mais vulneráveis. **Notícias da ONU**, 2021. Disponível em: <<https://news.un.org/es/story/2021/03/1490302>>. Acesso em: 14 de maio de 2024.

NIEMINEN, H. et al. **Method For Recycling Polystyrene And Solvent For Dissolving Polystyrene**. Titular: FF-Future Oy. EP n. 3990528B1. Depósito: 26 jun. 2020. Concessão: 07 jun. 2023.

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

NOGUCHI, T.; MIYASHITA, M.; KAMEI, M. **Method for recycling waste styrene resin**. Titular: Sony Corporation. US n. 6500872 B1. Depósito: 31 mai. 2000. Concessão: 31 dez. 2002.

PAKDEL, H. et al. Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires. **J Anal Appl Pyrolysis**. 2001.

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

PINTO, B. R. Otimização Da Destilação Por Arraste A Vapor Do Limoneno De Citrus Sinensis (L.) Osbeck E As Suas Aplicações. **Universidade Federal do ABC**. Santo André, 2022.

PINTO, T. C. Qual a posição do Brasil no setor de logística reversa e qual é o nosso papel na busca pela elevação dos índices de reciclagem? **LinkedIn**. 15 ago. 2023. Disponível em: <<https://pt.linkedin.com/pulse/qual-posi%C3%A7%C3%A3o-do-brasil-setor-de-log%C3%A9stica-reversa-e-%C3%A9-carvalho-pinto>>. Acesso em: 16 de maio de 2024.

PLASTICS EUROPE. Process Data set: Expandable polystyrene (EPS), white and grey; suspension polymerisation, extrusion or mass pelletisation; production mix, at producer (en). **Plastics Europe Public LCI Database**, 2010.

PLASTIVIDA - Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos. PS, XPS e EPS para contato com alimentos. **Comitê de EPS**, 2017. Disponível em: <<https://www.plastivida.org.br>>. Acesso em: 14 de maio de 2024.

POL, V. G.. Upcycling: converting waste plastics into paramagnetic, conducting, solid, pure carbon microspheres. **Environ. Sci. Technol**, 44, pp. 4753–4759, 2010.

POMPÊO, M.; RANI-BORGES, B.; PAIVA, T. C. B. Microplásticos nos ecossistemas: impactos e soluções. **Instituto de Biociências**, Universidade de São Paulo. 2022.

RINGBLOM, U. **The orange book**. Tetra Pak Processing Systems, 2017.

SANTOS, G. P.; SANTOS, M. V.; BARBOSA, T. I. S. Isolamento e Purificação do limoneno. **Universidade Estadual de São Paulo**, 2007.

SANTOS, P. **USDA vê aumento na produção e consumo de laranja em 2023/24**. 26 jan. 2024. Globo Rural, São Paulo, 2024. Disponível em: <<https://globo rural.globo.com/agricultura/laranja/noticia/2024/01/usda-ve-aumento-na-producao-e-consumo-de-laranja-em-202324.ghtml>>. Acesso em: 21 de maio de 2024.

SCHEIRS, J.; PRIDDY D. B. Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers. **Historical Overview of Styrenic Polymers**. Wiley Series in Polymer Science, 1–24. 2003.

SILVA et al. Reciclagem De Poliestireno Expandido (Eps): Um Processo Ambientalmente Favorável Para A Recuperação Do Poliestireno (Ps) Usando Óleo De Soja Residual. **Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM)**, 2023.

SINIR - Sistema Nacional de Informações sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos. O que é Logística Reversa. **Ministério do Meio Ambiente**. 2021. Disponível em: <<https://sinir.gov.br/perfis/logistica-reversa/logistica-reversa/>>. Acesso em: 16 de maio de 2024.

SINIR - Sistema Nacional de Informações sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos. **Ministério do Meio Ambiente**. 2021. Disponível em: <<https://sinir.gov.br/>>. Acesso em: 20 de maio de 2024.

SMMACTI - Secretaria Municipal de Meio Ambiente, Ciência, Tecnologia e Inovação. Ecopontos no Município. **Mapas Ambientais**. São Carlos, 2022. Disponível em: <<http://www.saocarlos.sp.gov.br/index.php/meio-ambiente/175536-mapas-ambientais-.html>>. Acesso em: 20 de maio de 2024.

SUZUKI, Lorryne Lins. **Análise técnico-econômica e ambiental de processos de valorização do resíduo da indústria de suco de laranja**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2019.

TERMOVALE. **Sim, o EPS (Isopor) é 100% reciclável**. [S. l.], 22 mar. 2020. Disponível em: <<https://www.termovale.com.br/pt-br/novidades-e-dicas/sim-o-eps-isopor-e-100-reciclavel>>. Acesso em: 15 de maio de 2024.

TESSARI, J. Utilização De Poliestireno Expandido E Potencial De Aproveitamento De Seus Resíduos Na Construção Civil. **Universidade Federal de Santa Catarina**, 2006. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/88811/234096.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 14 de abril de 2024.

THE 5 GYRES INSTITUTE, **Plastics BAN – Better Alternatives 3.0**. Disponível em: <<https://static1.squarespace.com/static/6537fd1a80e60f606d49aaff/t/65a823cae7f9fc3a3973bd73/1705825414688/Better+Alternatives+3.pdf>>. Acesso em: 14 de abril de 2024.

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

XU, Dihui et al. Systematic toxicity evaluation of polystyrene nanoplastics on mice and molecular mechanism investigation about their internalization into Caco-2 cells. **Journal of hazardous materials**, v. 417, p. 126092, 2021.