



**Instituto Superior Técnico**

**Circular economy approach to plastic waste – kinetic studies**

**Rita Isabel Borda de Água dos Santos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Química**

Orientadores:

Prof<sup>a</sup> Maria Amélia Nortadas Duarte de Almeida Lemos

Dra. Eng<sup>a</sup>. Bruna Alexandra Canuto Rijo

**Júri:**

Presidente: Prof. Sebastião Alves

Orientador: Dr<sup>a</sup>. Bruna Rijo

Vogais: Prof. Carlos Henriques

**Dezembro 2020**

## Resumo Alargado

As embalagens de plástico representam um dos principais mercados de uso final de plástico. Os resíduos associados a estes materiais encontram-se em elevado crescimento em todo o mundo e, contribuem massivamente para a poluição de zonas costeiras. Nesta tese foi estudada a pirólise térmica, utilizando um calorímetro diferencial de varrimento termogravimétrico (TG/DSC), de resíduos de palhinhas de plástico comuns, constituídas essencialmente por Polipropileno que podem ser facilmente encontradas em ambientes marinhos. Foi estudada a influência de diversos procedimentos aplicados às amostras que pretendiam recriar o envelhecimento dos resíduos expostos às condições ambientais. Os resultados expuseram que o PP virgem se decompõe apenas num pico de degradação, enquanto que, o PP das palhinhas plástico que não foram sujeitas a qualquer tratamento prévio apresenta dois picos de degradação, estando o primeiro possivelmente associado à degradação dos aditivos presentes no polímero. As amostras sujeitas a pré-tratamento também apresentaram, na sua maioria, apenas um pico de degradação, o que significa que a exposição dos plásticos às condições ambientais promove a degradação dos aditivos que o PP poderá conter. O estudo cinético realizado mostrou que os valores de energia de ativação associados à degradação de cada uma das amostras não apresentava nenhuma relação direta com o facto de ter sido realizado ou não um pré-tratamento das mesmas. Embora se tenham verificado algumas diferenças relativamente à degradação dos dois tipos de amostras, estas não são suficientemente significantes para afirmar que os resíduos de plástico recolhidos em ambiente marinho terão de ser sujeitos a um tratamento diferente dos outros aquando da reciclagem. Assim, de forma a poder aplicar uma abordagem de economia circular aos plásticos provenientes de zonas costeiras, estes devem ser sujeitos ao mesmo processo de reciclagem que as restantes embalagens de plástico constituídas por polipropileno.

**Palavras-Chave:** Resíduos de embalagens, Pirólise Térmica, Estudo Cinético, Polipropileno, Economia Circular

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

## **Abstract**

Plastic packaging represents one of the largest end-use market of plastic. Waste of these materials is in high growth worldwide and contributes extensively to the pollution of coastal areas. In this thesis, the thermal pyrolysis in a thermogravimetric differential scanning calorimetry (TG/DSC) is studied, using common plastic straws, consisting essentially of polypropylene, which can be easily found in marine environments. The influence of various procedures applied to samples that aimed to recreate the aging of waste exposed to environmental conditions was studied. The results showed that virgin PP decomposes only in one peak whereas PP from plastic straws, without previous treatment, shows two peaks of degradation with the first associated to the additives degradation. Most of the samples subjected to pre-treatment also showed only a peak of degradation, which means that the exposure of plastics to environmental conditions promotes the additives degradation. The kinetic study showed that the activation energy values associated with the degradation of each samples are not related with the implementation or not of pre-treatment. Although there were some differences regarding the degradation of the two types of samples, they are not significant enough to state that the plastic waste collected in the marine environment will have to be treated differently from others when recycling. Thus, to be able to apply a circular economy approach to plastics coming from coastal areas, they must be subjected to the same recycling process as other plastic packages made of polypropylene.

**Keywords:** Packaging waste, Thermal Pyrolysis, Kinetic Study, Polypropylene, Circular Economy

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

## **Glossário**

A: Fator pré-exponencial

E<sub>a</sub>: Energia de ativação

M: Massa

N: Nitrogénio

n: ordem da reação

PEMRG: *Plastics Europe Market Research Group*

PE: Polietileno

PET: Polietileno Teraftalato

PP: Polipropileno

PP1: Pseudocomponente 1

PP2: Pseudocomponente 2

PS: Poliestireno

PUR: Poliuretano

PVC: Policloreto de Vinilo

TG/DSC: *Thermogravimetric Differential Scanning Calorimetry*

TGA: Análise Termogravimétrica

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

## Índice

1.	Introdução.....	1
1.1	Objetivo do trabalho .....	2
1.2	Organização da Tese .....	2
2.	Revisão Bibliográfica .....	3
2.1	Plásticos .....	3
2.1.1	Polipropileno (PP).....	4
2.1.2	Produção de Plástico.....	6
2.1.3	Poluição ambiental causada pelos resíduos plásticos .....	7
2.1.4	Tratamento de Resíduos Plásticos.....	8
2.2	Reciclagem Química .....	10
2.2.1	Pirólise .....	11
2.2.1.1	Reações associadas à pirólise .....	13
2.2.1.2	Mecanismos de degradação térmica .....	15
2.2.1.3	Benefícios económicos da Pirólise.....	17
2.3	Pirólise do Polipropileno .....	18
2.4	Métodos de Análise .....	19
2.4.1	Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) ....	19
2.4.1.1	Outros estudos .....	21
2.4.2	Modelação Cinética .....	23
2.4.2.1	Outros estudos .....	25
3.	Procedimento e Aparelhagem Experimental.....	27
3.1	Materiais de Plástico .....	27
3.2	Tratamentos realizados à amostra .....	28
3.3	Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	30
3.3.1	Condições operatórias do equipamento.....	31
4.	Resultados e Discussão .....	33
4.1	Análise TG/DSC .....	33
4.1.1	Pirólise Térmica .....	33
4.1.2	Reprodutibilidade.....	44
4.1.3	Combustão .....	46

4.2	Modelo Cinético .....	49
4.2.1	Modelo considerando 2 pseudocomponentes.....	50
4.2.2	Modelo considerando 1 pseudocomponente .....	53
5.	Conclusões e Perspetivas Futuras.....	59
6.	Referências.....	61

## Índice de Figuras

Figura 1	Polimerização do Propileno .....	4
Figura 2	Arranjos estereostáticos do Polipropileno. Adaptado de [9] .....	5
Figura 3	Produção global de plástico ( para uma produção 359 milhões de toneladas em 2018) e conversão de plástico na Europa (para um total de 51,2 milhões de toneladas em 2018). Estes valores não incluem PET, PA e Fibras Poliacrílica [2].....	6
Figura 4	Distribuição do plástico da Europa por setores de mercado e tipos de plástico (para um total de 51,2 milhões de toneladas em 2018) [2] .....	7
Figura 5	Esquema representativo dos princípios de uma economia circular. Adaptado de [17].....	9
Figura 6	À esquerda a evolução dos tratamentos de resíduos de plástico entre 2006 e 2018. À direita a evolução dos tratamentos aplicados a embalagens de plástico no mesmo período de tempo. Adaptado de [2].....	10
Figura 7	Estabilidade das ligações de carbono. Adaptado de [28] .....	14
Figura 8	Mecanismo representativo da reação de cisão aleatória.....	15
Figura 9	Mecanismo representativo da reação de cisão na extremidade da cadeia.....	15
Figura 10	Mecanismo representativo da cisão beta de radicais para formar moléculas insaturadas e radicais menores .....	15
Figura 11	Mecanismo representativo da cisão beta em posições específicas, incluindo unzipping ....	16
Figura 12	Mecanismo representativo da abstração de H no polímero devido aos radicais de cadeia final .....	16
Figura 13	Mecanismo representativo da abstração de H no polímero devido aos radicais de cadeia intermédia.....	16
Figura 14	Mecanismo representativo da abstração de H no polímero, numa posição específica .....	16
Figura 15	Mecanismos representativos da isomerização do radical alquilo por transferência de H: (1,4), (1,5) e (1,6).....	17
Figura 16	Mecanismo representativo da reação de terminação .....	17
Figura 17	Representação de uma curva termogravimétrica. Adaptado de [40] .....	20
Figura 18	Representação da curva de DSC. Adaptado de [40].....	21
Figura 19	Palhinhas utilizadas nos ensaios realizados.....	27
Figura 20	Pedaços de palhinha utilizados sujeitos a pré-tratamento .....	27

Figura 21 Pedacos de palhinha cortados aleatoriamente.....	28
Figura 22 Montagem experimental utilizada no cozimento das palhinhas: 1- placa de aquecimento com agitação; 2-copo com água e sal; 3- sensor de temperatura; 4- balão volumétrico com água e sal; 5- pedacos de palhinha .....	29
Figura 23 Equipamento de TG/DSC: 1- Computador; 2- Equipamento TG/DSC; 3- Linha de ar; 4- Linha de azoto; 5- Equipamento de Refrigeração.....	30
Figura 24 Equipamento de TG/DSC: 1- Computador; 2- Equipamento TG/DSC; 3- Linha de ar; 4- Linha de azoto; 5- Equipamento de Refrigeração.....	30
Figura 25 Introdução do cadinho no aparelho de TG/DSC: 1- cadinho de alumina; 2- forno.....	31
Figura 26 Perfil de temperaturas do TG/DSC .....	31
Figura 27 Curva de degradação para amostra de PP não tratado .....	33
Figura 28 DTG e Heat Flow para a degradação do PP não tratado .....	34
Figura 29 Comparação entre as curvas de degradação e fluxo de calor obtidas para o PP Puro e PP da palhinha não tratada.....	34
Figura 30 Representação das temperaturas máximas de degradação do PP Puro e PP da Palhinha não tratada nas curvas de fluxo de calor .....	34
Figura 31 Curva de DTG para o PP Puro .....	35
Figura 32 Curva de DTG para o PP Palhinha não tratada.....	35
Figura 33 Comparação entre as curvas de TG e DSC obtidas para a palhinha inteira e para as amostras coloridas .....	36
Figura 34 Representação das temperaturas máximas de degradação obtidas pela curva de DSC para as amostras coloridas.....	37
Figura 35 Comparação entre as curvas de DTG obtidas para a palhinha inteira e para as amostras coloridas .....	37
Figura 36 Pedacos de palhinha utilizados no ensaio com a mesma proporção das duas cores .....	38
Figura 37 Comparação entre as curvas de TG, DSC e DTG obtidas para a amostra de palhinha não tratada cortada aleatoriamente e horizontalmente.....	38
Figura 38 Comparação entre as curvas de degradação e de fluxo de calor obtidas para as amostras pré-tratadas em água salgada a diferentes temperaturas .....	39
Figura 39 Representação das temperaturas máximas de degradação obtidas na curva de DSC para a amostra pré-tratada em água salgada a 40°C .....	40
Figura 40 Comparação entre as curvas de DTG obtidas para as amostras pré-tratadas em água salgada a diferentes temperaturas.....	40
Figura 41 Comparação entre as curvas de degradação e de fluxo de calor obtidas para a amostra pré-tratada em água salgada a 80°C e cortada horizontalmente após pré-tratamento em água salgada a 80°C.....	41
Figura 42 Comparação entre as curvas de DTG obtidas para a amostra pré-tratada em água salgada a 80°C e cortada horizontalmente após pré-tratamento em água salgada a 80°C.....	41
Figura 43 Comparação entre as curvas de degradação, fluxo de calor e DTG obtidas para os ensaios sujeitos a pré-tratamento a diferentes temperaturas .....	42

Figura 44 Representação das temperaturas máximas de degradação obtidas para as amostras pré-tratadas a 80°C e 40°C.....	43
Figura 45 Comparação das curvas de DTG obtidas para as amostras pré-tratadas a diferentes temperaturas .....	43
Figura 46 Comparação das curvas de degradação, fluxo de calor e DTG obtidas para os ensaios de reprodutibilidade para os Testes 1 a 8 .....	45
Figura 47 Comparação das curvas de degradação, fluxo de calor e DTG obtidas para os ensaios de reprodutibilidade para os Testes 9 a 14 .....	46
Figura 48 Comparação das curvas de TG, DSC e DTG obtidas para a combustão da palhinha não tratada e de cada uma das cores separadamente.....	47
Figura 49 Representação das temperaturas máximas de degradação obtidas para a combustão da amostra de palhinha não tratada e da amostra contendo apenas branco.....	47
Figura 50 Comparação das curvas de degradação, fluxo de calor e DTG obtidas para as amostras sujeitas a pirólise e combustão .....	48
Figura 51 Dados experimentais e dados obtidos por aplicação do modelo para o PP Puro: curva de TG (à esquerda) e DTG (à direita) .....	50
Figura 52 Dados experimentais e dados obtidos por aplicação do modelo aos ensaios de PP não tratado amostras pré-tratadas em água salgada a diferentes temperaturas: curva de TG .....	51
Figura 53 Dados experimentais e dados obtidos por aplicação do modelo aos ensaios de amostras pré-tratadas em água a diferentes temperaturas e em água salgada a 80°C e lavadas: curva de TG .....	52
Figura 54 Dados experimentais e dados obtidos por aplicação do modelo para o PP Puro considerando apenas um pseudocomponente: curva TG (à esquerda) e curva DTG (à direita).....	53
Figura 55 Dados experimentais e obtidos por aplicação do modelo aos ensaios com as amostras de PP não tratado, amostras pré-tratadas em água e sal a diferentes temperaturas e amostras tratadas em água a 80°C e 60°C, considerando um pseudocomponente: curva de TG .....	54
Figura 56 Dados experimentais e obtidos por aplicação do modelo aos ensaios com as amostras pré-tratadas em água a diferentes temperaturas e pré-tratadas em água salgada a 80°C e lavadas, considerando um pseudocomponente: curva de TG .....	55
Figura 57 Dados experimentais e obtidos por aplicação do modelo aos ensaios com as amostras de cada uma das cores e as amostras cortadas horizontalmente, considerando apenas um pseudocomponente: curva de TG .....	56

## Índice de Tabelas

Tabela 1 Aplicações dos principais tipos de plásticos [2].....	4
Tabela 2 Propriedades Físicas do Polipropileno [7] [9] [10].....	6
Tabela 3 Diferentes tipos de pirólise e parâmetros operacionais associados [23] .....	11
Tabela 4 Fatores que influenciam a pirólise.....	12

Tabela 5 Resultados da pirólise do PP encontrados na literatura .....	22
Tabela 6 Resultados da combustão do PP encontrados na literatura .....	22
Tabela 7 Métodos para a determinação de parâmetros cinéticos .....	24
Tabela 8 Parâmetros cinéticos obtidos por vários autores para a degradação térmica do PP .....	25
Tabela 9 Tratamentos e respectivas temperaturas a que foram sujeitas as palhinhas antes da análise .....	29
Tabela 10 Valores de $T_{onset}$ , $T_{máx}$ e $T_{fusão}$ para a amostra de PP Puro e PP da palhinha não tratada ..	35
Tabela 11 Valores de $T_{onset}$ , $T_{fusão}$ e $T_{máx}$ para a palhinha não tratada e cada uma das cores.....	37
Tabela 12 Valores de $T_{onset}$ , $T_{fusão}$ e $T_{máx}$ obtidos para os ensaios com as palhinhas cortadas aleatoriamente e horizontalmente .....	39
Tabela 13 Valores de $T_{onset}$ , $T_{máx}$ e $T_{fusão}$ para as amostras pré-tratadas em água salgada a diferentes temperaturas .....	40
Tabela 14 $T_{onset}$ , $T_{máx}$ e $T_{fusão}$ obtidas para as amostras pré-tratadas a 80°C cortadas aleatoriamente e horizontalmente .....	42
Tabela 15 Valores de $T_{onset}$ , $T_{máx}$ e $T_{fusão}$ para as amostras de palhinha pré-tratadas a diferentes temperaturas .....	43
Tabela 16 Resumo dos ensaios de reprodutibilidade realizados.....	44
Tabela 17 Valores de $T_{onset}$ , $T_{fusão}$ e $T_{máx}$ obtidos para os ensaios sujeitos a combustão .....	48
Tabela 18 Comparação dos valores de $T_{onset}$ , $T_{fusão}$ e $T_{máx}$ obtidos para os ensaios de combustão e pirólise considerando a palhinha toda e cada uma das cores separadamente .....	49
Tabela 19 Parâmetros cinéticos obtidos para a amostra de PP Puro considerando dois pseudocomponentes .....	51
Tabela 20 Parâmetros cinéticos obtidos para as amostras considerando o ajuste a dois pseudocomponentes .....	52
Tabela 21 Parâmetros cinéticos obtidos para o PP Puro considerando 1 pseudocomponente.....	54
Tabela 22 Parâmetros Cinéticos obtidos para os ensaios considerando apenas um pseudocomponente .....	55
Tabela 23 Parâmetros cinéticos obtidos para os ensaios tendo em conta a influência da cor e considerando apenas um pseudocomponente .....	57
Tabela 24 Modelo cinético associado à degradação do PP das palhinhas de plástico comuns.....	58

## 1. Introdução

O plástico foi uma das maiores invenções dos últimos anos e tem contribuído para um aumento da qualidade de vida das populações. Devido à sua elevada durabilidade e versatilidade, este material encontra-se presente em grande parte das indústrias, sendo utilizado para substituir outros materiais menos resistentes e duradouros <sup>[1]</sup>. Isto levou a que, nos anos mais recentes, o consumo de plástico tenha aumentado de forma extremamente acentuada em todo o mundo. Só em 2018 foram produzidas cerca de 360 milhões de toneladas de plástico, das quais 17% correspondem a produção na Europa, o que a torna na terceira maior produtora mundial <sup>[2]</sup>.

As embalagens de plástico<sup>1</sup> representam um dos principais mercados de plástico, correspondendo, no ano de 2018, a 40% do uso final de plástico. Entre os polímeros mais utilizados nos mercados de uso final de plástico incluem-se as poliolefinas, nas quais se destacam o Polipropileno (19,3%) e o Polietileno (17,5%) <sup>[2]</sup>.

A prevalência dos plásticos na vida quotidiana, reflete inevitavelmente a presença dos mesmos não só no lixo, mas também no meio ambiente, nomeadamente em ambiente marinho. Embora muitos dos resíduos encontrados no mar sejam biodegradáveis, os plásticos não se encontram nesse grupo, uma vez que são resistentes à biodegradação e facilmente transportados pela água e pelo vento por serem leves. A crescente contaminação dos ambientes marinhos por resíduos de plástico tem conduzido a um aumento da preocupação acerca dos impactos nas populações marinhas e no ecossistema em que se inserem <sup>[3]</sup>.

Desde 2006, a quantidade de resíduos provenientes de embalagens de plástico encaminhadas para reciclagem aumentou cerca de 92%. Só em 2018, 17,8 milhões de toneladas de embalagens de plástico foram recolhidas com o objetivo de serem tratadas. Destas embalagens 42% foram recicladas, 39,5% utilizadas para recuperação de energia e 18,5% depositadas em aterro. A reciclagem surge como a primeira opção de tratamento para embalagens de plástico. Uma economia circular ao nível dos plásticos só será possível de alcançar caso haja zero deposição em aterro <sup>[2]</sup>. O conceito de economia circular pressupõe um sistema de produção e consumo de materiais em que os resíduos são reciclados, recuperados e reaproveitados, ou seja, o material é convertido num novo produto com valor económico <sup>[4]</sup>.

Embora a reciclagem surja como a opção mais favorável para as embalagens de plástico, este tipo de tratamento encontra algumas dificuldades devido aos aditivos que podem ser encontrados nestes materiais. Estes aditivos apresentam diferentes naturezas e têm como objetivo melhorar o processamento e estabilização dos plásticos, bem como garantir algumas propriedades específicas, incluindo algumas propriedades mecânicas. Assim, e tendo em conta que estamos perante resíduos de plásticos mistos, a *feedstock recycling*, ou reciclagem química, apresenta-se como o tipo de reciclagem mais adequado para as embalagens, uma vez que permite a conversão das mesmas em matérias-primas de valor ou produtos petrolíferos e, desta forma, a sua introdução numa economia circular <sup>[5]</sup> <sup>[6]</sup>.

---

<sup>1</sup> As embalagens de plástico incluem embalagens domésticas, industriais e comerciais.

## 1.1 Objetivo do trabalho

O presente trabalho tem como principal objetivo o estudo de um processo de reciclagem química de plástico, que permita aplicar uma abordagem de economia circular aos resíduos de plástico em causa, em particular a resíduos plásticos que possam ser recolhidos em ambiente marinho. Os plásticos que são recolhidos em ambientes marinhos foram já sujeitos à ação dos elementos, em particular do Sol e da permanência em água salgada, o que pode dificultar a sua reciclagem, quer mecânica quer química.

Neste sentido, e dada a impossibilidade de se terem obtido amostras realmente recolhidas em ambiente marinho, foi estudada a influência de procedimentos destinados a simular o envelhecimento do plástico em ambiente marinho. Estes procedimentos foram efetuados de forma a simular um envelhecimento acelerado.

Tendo em conta o objetivo suprarreferido, o trabalho realizado consiste no estudo da pirólise térmica como um meio de conversão de fluxos de resíduos plásticos em produtos que possam ser usados como matérias primas mais valiosas na indústria petroquímica. Este projeto tem por base um estudo cinético através de uma Análise Termogravimétrica em pequena escala, à qual se associa uma Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), usando amostras de plástico sujeitas a tratamentos a diferentes temperaturas, em água salgada, para simular o envelhecimento de forma acelerada.

Dado ser um resíduo frequentemente encontrado em ambiente marinho, o trabalho nesta tese foi centrado em palhinhas de plástico, essencialmente constituídas por polipropileno, pelo que será este o plástico estudado.

## 1.2 Organização da Tese

A dissertação apresentada encontra-se dividida em 5 capítulos:

- Capítulo 1: Introdução – corresponde ao presente capítulo e contempla os principais objetivos e motivações, bem como a organização da tese
- Capítulo 2: Revisão Bibliográfica – inclui uma revisão dos principais estudos nacionais e internacionais acerca da pirólise de plástico, nomeadamente PP, bem como dos parâmetros cinéticos associados.
- Capítulo 3: Procedimento Experimental – descreve os métodos e aparelhos utilizados para estudar a degradação térmica do PP, assim como as condições em que foram realizados os ensaios.
- Capítulo 4: Resultados e Discussão – apresenta uma análise e discussão dos resultados obtidos para a pirólise térmica dos plásticos.
- Capítulo 5: Conclusão e Perspetivas Futuras – contém um resumo das principais conclusões e possíveis desenvolvimentos futuros.

## 2. Revisão Bibliográfica

O presente capítulo apresenta uma compilação dos principais estudos desenvolvidos, ao longo dos anos, em torno da temática dos plásticos e, mais concretamente, ao nível do seu tratamento através de pirólise térmica. De referir ainda que se abordam os principais resultados obtidos para estudos realizados com plásticos recolhidos em ambiente marinho ou sujeitos a tratamentos que pretendam recriar esse ambiente.

### 2.1 Plásticos

Plástico é o nome comumente atribuído a um grupo genérico de materiais sintéticos ou naturais fabricados a partir de polímeros. Os polímeros são constituídos por monómeros, pequenas unidades que se repetem, formando longas cadeias <sup>[6]</sup>.

Podem distinguir-se dois principais processos de produção de plásticos – polimerização e policondensação – sendo que ambos requerem catalisadores específicos. Num reator de polimerização, monómeros como o etileno e propileno são ligados entre si para formar longas cadeias de polímero. As poliolefinas, como é o caso do polietileno e polipropileno, são obtidas por polimerização de etileno e propileno, respetivamente. Por outro lado, as poliamidas, compostas por monómeros de amida, obtêm-se por policondensação <sup>[2] [7]</sup>. Dependendo dos tipos de monómeros utilizados é possível obter polímeros com propriedades, estrutura e tamanho muito variados. Assim, cada plástico é projetado com as características específicas que o tornam ideal para determinada aplicação, o que fornece soluções muito eficientes em termos de utilização.

Desta forma, os plásticos podem ser agrupados em duas famílias diferentes <sup>[6] [7] [2]</sup>:

- Termoplásticos – amolecem quando aquecidos e endurecem novamente depois de arrefecer, porque há pouca ou nenhuma ligação entre cadeias individuais. Ciclos múltiplos de aquecimento e arrefecimento podem ser repetidos, permitindo o reprocessamento e reciclagem. Plásticos como polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliestireno (PS) são exemplos de termoplásticos.
- Termofixos - apresentam estruturas tridimensionais e, em vez de amolecem quando aquecidos, decompõem-se termicamente durante este processo. Deste grupo fazem parte plásticos como o poliuretano (PUR) e os poliésteres insaturados.

Apesar das características que diferenciam as duas famílias de plásticos suprarreferidas, existem propriedades que são comuns a todos os tipos de plástico, entre as quais <sup>[6]</sup>:

- Baixa condutividade térmica;
- Elevada resistência elétrica;
- Temperaturas de amolecimento baixas;
- Comportamento visco-elástico.

Na Tabela 1 apresentam-se os diferentes tipos de categorias de plásticos que foram definidas, bem como as respectivas aplicações.

Tabela 1 Aplicações dos principais tipos de plásticos [2]

Tipo de Plástico	Aplicações mais comuns	Código de identificação
PET	Garrafas	 PET
PE-HD / PE-MD	Brinquedos, biberões, garrafas de champô, utensílios domésticos	 PE-HD
PVC	Molduras de janela, isolamento de cabos, tubos, mangueiras de jardins	 V
PE-LD / PE-LLD	Sacos reutilizáveis, filmes agrícolas, embalagens alimentares	 PE-LD
PP	Embalagens alimentares, tubos, peças automotivas	 PP
PS / EPS	Embalagens alimentares, isolamento de edifícios, equipamentos elétricos e eletrônicos	 PS
PUR	Isolamento de edifícios, almofadas, colchões, espumas isoladoras para frigoríficos	 OTHER
Outros	Fibras óticas, peças de lego, revestimento de cabos	 OTHER

### 2.1.1 Polipropileno (PP)

O Polipropileno (PP) é um termoplástico da família das poliolefinas. Este plástico é produzido essencialmente a partir de petróleo e gás natural através do processo de polimerização do propileno, ver Figura 1 Polimerização do Propileno. O propileno é obtido por *cracking* de hidrocarbonetos de petróleo e propano a elevadas temperaturas. Devido à sua versatilidade, o PP é um dos plásticos mais utilizados atualmente [7].

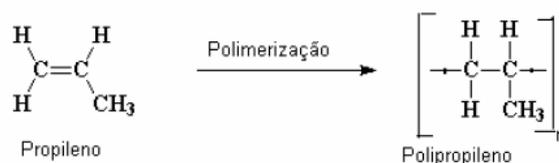


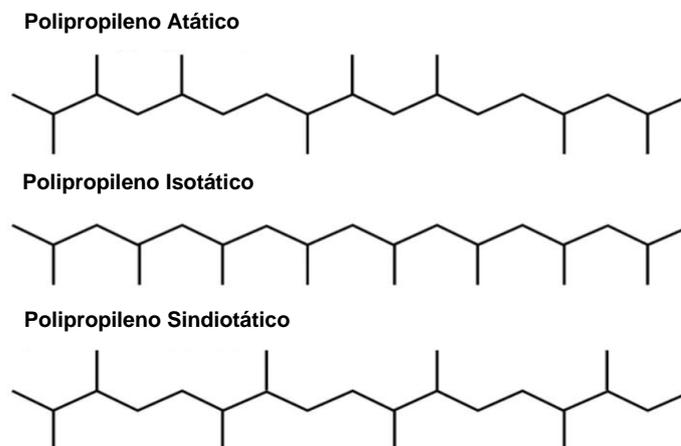
Figura 1 Polimerização do Propileno

O Polipropileno apresenta características bastante semelhantes ao Polietileno, uma vez que são ambos poliolefinas. No entanto, o primeiro distingue-se nos seguintes aspetos [8]:

- Apresenta uma densidade mais baixa;
- É mais duro e mais rígido;
- Menos resistente a quebras provocadas por tensão ambiental;
- Mais suscetível à oxidação e ataque químico.

Existem dois tipos principais de polipropileno disponíveis no mercado: os homopolímeros e os copolímeros. Os homopolímeros de propileno são os mais amplamente utilizados. Contêm apenas monómeros de propileno numa forma sólida semi-cristalina. Aplica-se principalmente em embalagens, têxteis, tubos, aplicações automotivas e elétricas. O copolímero do propileno é dividido em dois grupos: copolímeros aleatórios e copolímeros em bloco, produzidos por polimerização de propileno e etileno. Os copolímeros aleatórios são flexíveis e transparentes o que os torna adequados para aplicações que requerem transparência e produtos com aparência excelente. Por outro lado, os copolímeros em bloco são apropriados para aplicações que exigem alta resistência, como é o caso de algumas aplicações industriais [9].

Em relação à taticidade é possível identificar três tipos de arranjos estereostáticos estruturais básicos de polipropileno: isotáticos, atáticos e sindiotáticos. O propileno atático possui o grupo metil posicionado aleatoriamente, o sindiotático apresenta o grupo metil com alternância de posição e o propileno isotático têm os radicais metil alinhados do mesmo lado da cadeia de carbonos, Figura 2. Estas configurações têm impacto nas propriedades térmicas do polipropileno. Apesar de existirem propileno nas três configurações de taticidade, o mais usado comercialmente é o propileno isotático [9].



*Figura 2 Arranjos estereostáticos do Polipropileno. Adaptado de [9]*

Na Tabela 2 apresentam-se as principais propriedades físicas do Polipropileno.

Tabela 2 Propriedades Físicas do Polipropileno [7] [9] [10]

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura de transição vítrea (°C)	Capacidade Calorífica (J/mol.K)	Temperatura de Fusão (°C)	Condutividade Térmica (W/m.K)
0,89 - 0,92	-10	90 - 102	130 - 171	0,15 – 0,21

Os aditivos presentes nos polímeros como clarificadores, fibras de vidro, minerais, enchimentos condutores e pigmentos podem melhorar significativamente as propriedades físicas e/ou mecânicas do PP. Por exemplo, o polipropileno apresenta baixa resistência a radiações UV pelo que a estabilização à luz com aminas aumenta o tempo de vida útil do plástico comparativamente ao polímero sem modificação [9].

### 2.1.2 Produção de Plástico

Os produtos de plástico tornaram-se indispensáveis no nosso quotidiano, pois a maioria dos objetos de uso diário são feitos de, ou contêm, algum tipo de plástico. Este tipo de materiais tem especial importância uma vez que apresentam baixo custo, elevada resistência à corrosão e são bastante flexíveis. Embora seja inimaginável, atualmente, viver num mundo sem plásticos, a sua produção e uso em larga escala remonta apenas a 1950 [11] [12].

A produção mundial de plástico passou de 2 milhões de toneladas em 1950 para 359 milhões de toneladas em 2018, das quais 30% foram produzidas na China [12] [2]. Estes valores tornam a China, no país com maior produção anual de plástico, logo seguida pelo resto da Ásia (21%). Logo de seguida, como maiores produtores de plástico, surgem os países que pertencem ao NAFTA (18%) e a Europa (17%). No que diz respeito à Europa, este continente apresentou uma produção de 51,2 milhões de toneladas em 2018, das quais 30% correspondem à Alemanha [2]. Na Figura 3 apresenta-se a distribuição da produção mundial de plástico e, mais especificamente, na Europa.

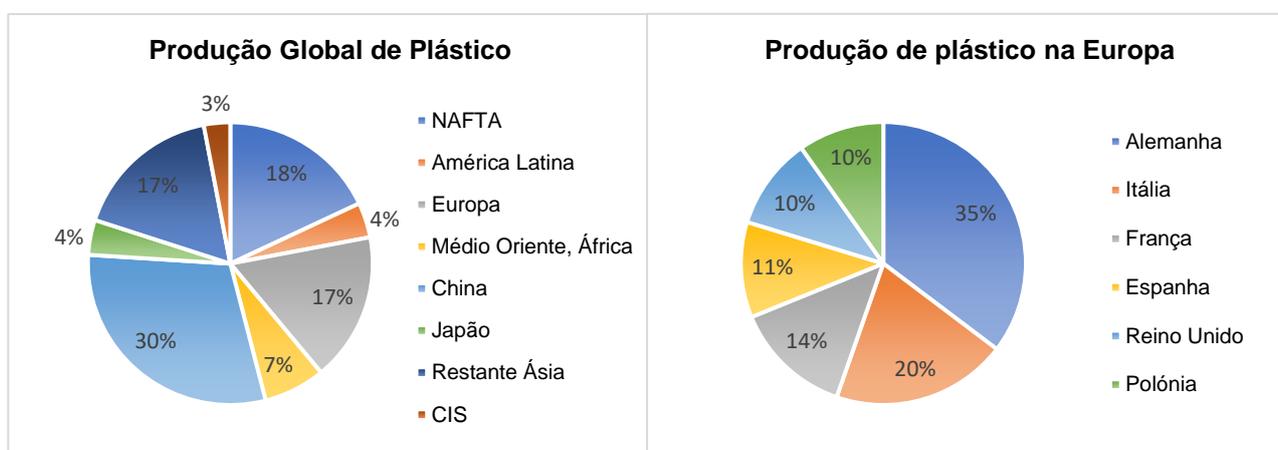


Figura 3 Produção global de plástico ( para uma produção 359 milhões de toneladas em 2018) e conversão de plástico na Europa (para um total de 51,2 milhões de toneladas em 2018). Estes valores não incluem PET, PA e Fibras Poliacrílica [2].

Analisando a distribuição de uso de plástico na Europa denota-se facilmente que as embalagens de plástico correspondem ao principal mercado de uso final destes materiais (40%), em 2018. Com 20% e 10%, respetivamente, a construção e indústria automóvel são os mercados que se seguem.

Nos principais setores de mercado analisados, o Polipropileno (PP) e o Polietileno<sup>2</sup> (PE) correspondem aos tipos de plástico mais utilizado, 19% cada um deles [2].

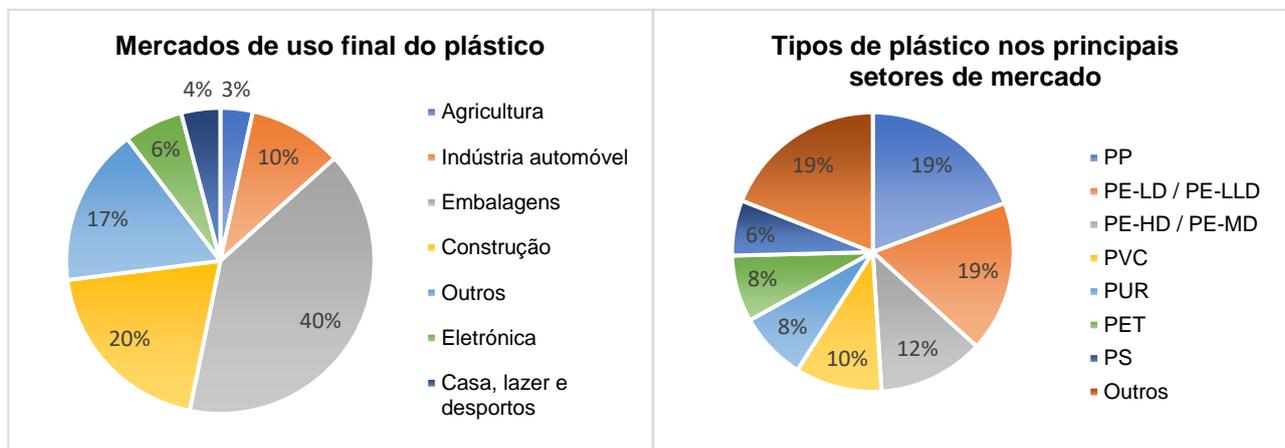


Figura 4 Distribuição do plástico da Europa por setores de mercado e tipos de plástico (para um total de 51,2 milhões de toneladas em 2018) [2]

### 2.1.3 Poluição ambiental causada pelos resíduos plásticos

Todos os benefícios e características dos plásticos referidas anteriormente fizeram disparar o consumo e produção de plástico mundialmente. Contudo, aliado a este aumento de produção está um aumento da quantidade de resíduos plásticos, que tem conduzido, a problemas ambientais, principalmente devido ao elevado tempo de degradação associado a estes materiais.

A poluição provocada pelos plásticos pode afetar, desfavoravelmente, terras, cursos de água e oceanos, bem como contaminar organismos vivos e animais marinhos. Estes últimos estão sujeitos a emaranhamentos, ingestão de resíduos de plástico ou contaminação por químicos presentes nos plásticos que poderão alterar as suas funções biológicas [13].

Todos os anos, nas regiões costeiras, cerca de 8 milhões de toneladas de plástico vão parar aos oceanos [13] [14]. Os resíduos de plásticos detetados em todo o mundo, nos principais ambientes marinhos, apresentam um tamanho que varia entre os micrómetros e os metros.

Uma vez no mar, os raios solares, o vento e até mesmo as ondas podem ser responsáveis pela fragmentação dos resíduos de plástico, contribuindo, desta forma, para a formação de microplásticos, que, quando ingeridos pelas espécies marinhas, entram na cadeia alimentar tornando-se prejudiciais para a saúde humana [15].

Embora alguns plásticos sejam classificados como biodegradáveis e capazes de se decompor num ambiente controlado, como é o caso dos aterros sanitários, não existem certezas que essa decomposição possa ocorrer noutras condições, especialmente no mar onde as temperaturas são mais

<sup>2</sup> O Polietileno (PE) inclui o Polietileno de baixa densidade (PE-LD) e o Polietileno de alta densidade (PE-HD).

baixas. A solução passa por, em primeira instância, prevenir a entrada de plásticos nos oceanos e ambientes marinhos. Esta ação deve ser acompanhada por uma boa gestão de resíduos plásticos<sup>[14]</sup><sup>[15]</sup>.

#### 2.1.4 Tratamento de Resíduos Plásticos

De forma a compreender o ciclo de vida dos plásticos é importante perceber que os produtos de plástico não são todos iguais, nem apresentam todos o mesmo tempo de vida. Enquanto alguns são um produto em si, como é o caso das embalagens de plástico, outros representam apenas uma parte de um produto de uso final (constituintes de veículos ou aparelhos eletrônicos). Em ambos os casos, no final de vida do produto, este passa a ser um resíduo que precisa de ser recolhido e tratado<sup>[2]</sup>.

Assim, enquanto alguns produtos de plástico apresentam apenas um ano de vida útil, outros podem apresentar mais de quinze anos, pelo que a quantidade de resíduos de plástico recolhida num ano não corresponde, necessariamente, à quantidade de plástico produzida nesse mesmo ano<sup>[2]</sup>. A vida útil esperada dos produtos em resíduos plásticos pode dar uma boa indicação da eficiência do uso desse recurso, bem como da extensão da degradação polimérica durante o uso. Para alcançar uma economia circular os materiais devem ser mantidos o máximo tempo possível na cadeia de valor. Quando não é possível recorrer a plásticos de longa duração, os plásticos de curta duração devem ser projetados para serem facilmente reciclados<sup>[16]</sup>.

As políticas de gestão de resíduos atuais incluem uma abordagem integrada para a gestão de resíduos, com foco na hierarquia dos resíduos. Assim, é priorizada a prevenção/redução de resíduos, seguida pela reutilização, reciclagem e, por fim, a recuperação de energia<sup>[6]</sup>.

Minimizar a quantidade de resíduos permite evitar o desperdício final dos mesmos, pelo que a prevenção deve ser o primeiro passo a adotar. Reutilizar consiste em utilizar um item novamente depois do mesmo já ter sido utilizado. Este processo inclui a reutilização convencional, em que o item é utilizado para a mesma função ou uma reutilização de nova vida, em que o mesmo objeto adquire uma nova funcionalidade. Por outro lado, a reciclagem consiste na decomposição do produto usado em matérias-primas necessárias para a criação de novos produtos. Assim, a reciclagem corresponde ao processo através do qual se transformam materiais residuais em novos produtos, procurando evitar o desperdício de materiais úteis. Em relação à recuperação de energia, esta pode relacionar-se com a incineração ou com a utilização dos resíduos plásticos como combustível em centrais nucleares ou fornos de cimento. A incineração é um processo de tratamento térmico dos resíduos que envolve a combustão das substâncias orgânicas contidas nos mesmos. Através desta combustão, os materiais residuais são convertidos em cinzas, gases de combustão e calor<sup>[6]</sup><sup>[13]</sup>.

Tendo em vista a redução dos efeitos adversos trazidos pelos resíduos de plástico têm sido feitos esforços no sentido de aumentar a recuperação dos resíduos para reciclagem. Os processos de reciclagem podem ser categorizados sob quatro principais tipos<sup>[1]</sup><sup>[13]</sup><sup>[4]</sup>:

- **Reciclagem Primária:** também chamada reciclagem de circuito fechado. É a recuperação mecânica de um plástico não contaminado, originando um produto com a mesma qualidade.

- Reciclagem Secundária: reciclagem mecânica que diminui a qualidade do produto reciclado.
- Reciclagem Terciária: reciclagem química ou reciclagem de matéria-prima. É a decomposição dos polímeros em monómeros, permitindo recuperar a qualidade do material reciclado.
- Reciclagem Quaternária: incineração dos resíduos para recuperação de energia.

A reciclagem primária não é adequada para o tratamento de resíduos sólidos urbanos, uma vez que não permite processar misturas de plásticos contaminados. O mesmo acontece com a reciclagem secundária, que necessita de uma triagem prévia antes de ser aplicada, o que implica grandes perdas de material. Por outro lado, a reciclagem quaternária reduz o tempo de vida útil do material. Assim, a reciclagem química (terciária) surge como a melhor opção para a reciclagem de resíduos plásticos. Este tipo de reciclagem permite recuperação da qualidade do material, conduz à produção de matérias-primas e apoia a reutilização de plásticos. Todas estas vantagens estão alinhadas com a ambição de alcançar uma economia circular ao nível dos plásticos [4] [17]. Na Figura 5 apresenta-se o esquema associado a uma economia circular no âmbito dos plásticos.



Figura 5 Esquema representativo dos princípios de uma economia circular. Adaptado de [17]

Desde 2006 a quantidade de plástico encaminhado para reciclagem duplicou. Contudo, 25% dos resíduos de plástico continuaram a ser depositados em aterro em 2018 [2].

Os países que apresentam restrições relativamente à deposição de resíduos recuperáveis e/ou recicláveis em aterro, têm, geralmente, taxas de reciclagem de resíduos plásticos mais elevadas. Em 2018, na Europa, foram recolhidas 29,1 milhões de toneladas de plástico, com o objetivo de serem tratadas [2].

Os resíduos plásticos são, maioritariamente, aqueles que são utilizados em embalagens de plástico e continuam a ser um dos principais componentes dos resíduos sólidos urbanos, cujos métodos de deposição ainda não são totalmente controlados, especialmente nos países menos desenvolvidos [18].

A reciclagem é a primeira opção de tratamento para as embalagens de plástico. No ano de 2018, na Europa, foram recolhidas 17,8 milhões de toneladas de resíduos provenientes de embalagens de plástico para serem encaminhadas para reciclagem [2].

As embalagens de plástico podem ser recuperadas e recicladas, dando origem a uma variedade de itens, tais como novas embalagens, isolamento para imóveis, produtos agrícolas e bens de uso diário [2] [19].

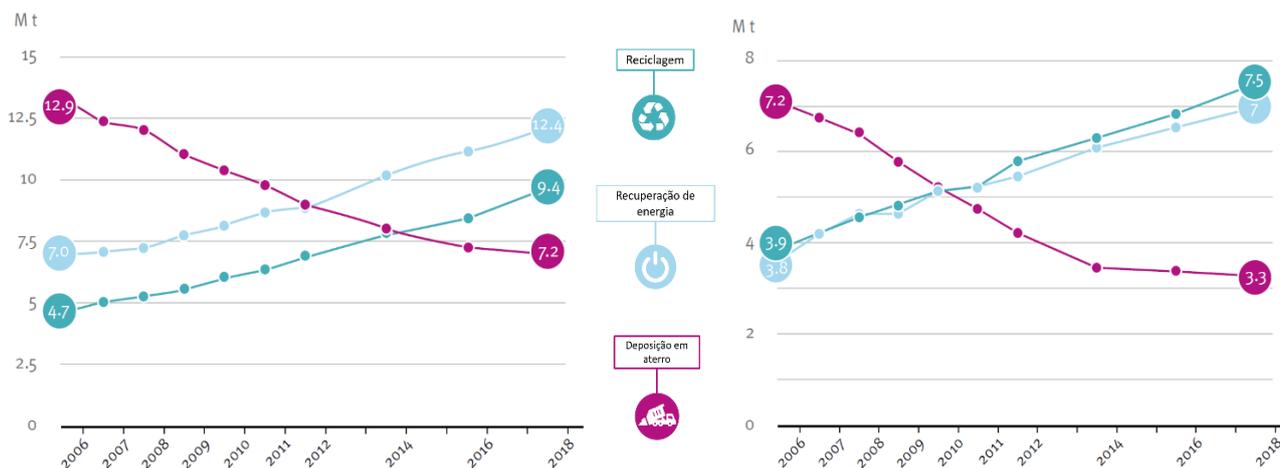


Figura 6 À esquerda a evolução dos tratamentos de resíduos de plástico entre 2006 e 2018. À direita a evolução dos tratamentos aplicados a embalagens de plástico no mesmo período de tempo. Adaptado de [2]

## 2.2 Reciclagem Química

Os plásticos apresentam inúmeros benefícios durante o seu tempo de vida, contudo, e em particular os resíduos de plástico enquanto lixo marinho, são atualmente o maior desafio global [20].

Os resíduos de plástico podem ser agrupados em duas categorias: pós-industrial e pós-consumo. Cada um dos tipos de resíduos apresentam características que diferem entre si e que influenciam o tratamento a que devem ser sujeitos. Enquanto os resíduos de plástico pós-industriais são geralmente limpos e têm composição definida, os resíduos acumulados pelos consumidores são, normalmente, bastante sujos e contaminados por materiais indesejados como pedaços de madeira, vidros, metais e materiais orgânicos. Desta forma, a reciclagem mecânica não surge como uma opção viável para o tratamento de resíduos pós-consumo, uma vez que implicaria que estes fossem previamente separados e limpos [20] [21].

A reciclagem química permite reciclar os resíduos de plástico para os quais não existem outras soluções de reciclagem, o que a torna um complemento da reciclagem mecânica. Este tipo de reciclagem pode ajudar a reduzir a quantidade de resíduos de plástico que são encaminhados para incineração ou deposição em aterro. Desta forma, os recursos fósseis utilizados para produção de produtos químicos podem ser substituídos por material reciclado a partir de resíduos plásticos [10].

A reciclagem química é um processo que converte resíduos poliméricos, alterando a sua estrutura química, para a produção de substâncias que são utilizadas como matérias-primas para o fabrico de novos produtos, excluindo, assim, a produção de combustíveis ou meios de geração de

energia. Assim, as tecnologias de reciclagem química são suscetíveis de desempenhar um papel crucial na transição para a economia circular e reciclagem de ciclo fechado de resíduos de plástico e compostos como hidrocarbonetos [20].

### 2.2.1 Pirólise

Uma das mais importantes tecnologias de reciclagem química é a pirólise. A pirólise corresponde à degradação de materiais orgânicos sob o efeito de calor e na ausência de oxigênio. Desta forma, é possível transformar longas cadeias de polímeros em cadeias mais pequenas e menos complexas [6] [22] [23].

Os materiais de plástico, especialmente aqueles que estão sujeitos a uma exposição aos elementos naturais, sofrem deterioração ao longo do tempo. Na maioria dos casos, essas degradações nas propriedades do material plástico tornam os materiais impróprios para reciclagem em aplicações de ponta e, em alguns casos, até mesmo para reciclagem mecânica. Por outro lado, a pirólise de plásticos permite que esses resíduos sejam valorizados, quer sob a forma de combustíveis ou monômeros de elevado valor [24].

Para além da vantagem suprarreferida, o processo de pirólise dá a liberdade de ajustar o produto obtido fazendo variar o tipo de reator, as condições de operação e o uso de catalisadores. Esta é uma característica muito vantajosa para a economia de todo o processo. A distribuição de fases e a composição química dos produtos depende, não só, da matéria-prima utilizada, bem como dos parâmetros operacionais do processo. O tempo de reação é determinado pela temperatura da reação. A formação de produtos primários é favorecida por tempos de residência curtos, enquanto a formação de produtos termodinamicamente mais estáveis requer tempos de reação mais longos. Uma pressão mais baixa favorece a produção de produtos primários, incluindo monômeros, ao passo que pressões elevadas levam à formação de frações líquidas mais complexas [6] [24] [23].

Assim, podem-se distinguir três categorias de pirólise distintas, apresentadas na Tabela 3. Estes processos têm diferentes temperaturas de reação, taxas de aquecimento e tempo de reação.

*Tabela 3 Diferentes tipos de pirólise e parâmetros operacionais associados [23]*

<b>Processo</b>	<b>Temperatura de reação (°C)</b>	<b>Taxa de aquecimento (°C/min)</b>	<b>Tempo de reação (s)</b>
<b>Pirólise Lenta</b>	300-550	50	300-1800
<b>Pirólise Intermédia</b>	300-450	200	600
<b>Pirólise Flash</b>	300-1000	10-1000	2

As aplicações atuais da pirólise estão focadas nas temperaturas mais elevadas devido ao rendimento associado ao óleo e aos gases, que são produtos mais valiosos. A pirólise de baixa temperatura é uma área que necessita de muito mais trabalho de pesquisa de modo a obter processos economicamente viáveis [23].

Apesar de todos os benefícios associados à pirólise, uma das principais dificuldades associadas a este processo prende-se com a complexidade das reações que ocorrem, especialmente quando são processados fluxos mistos. Para além disso, a presença de determinadas impurezas pode afetar substancialmente a distribuição do produto obtido e conduzir a uma perda de valor do mesmo [17].

Embora na maioria dos casos o rendimento associado ao líquido de pirólise seja o principal objetivo do processo, este pode ser otimizado de forma a permitir a formação de cera, monómeros aromáticos ou produtos químicos seletivos, recorrendo ao uso de um catalisador adequado [24].

Na Tabela 4 apresentam-se os principais fatores que influenciam a pirólise de plásticos e afetam a distribuição de produtos resultantes deste processo [6].

Tabela 4 Fatores que influenciam a pirólise

<b>Fator de influência</b>	<b>Efeito</b>
<b>Composição química da resina</b>	Os produtos primários da pirólise relacionam-se diretamente com a estrutura e composição da resina e com o mecanismo de degradação (puramente térmica ou catalítica).
<b>Temperatura e taxa de aquecimento da reação</b>	A quebra de ligações e formação de pequenas moléculas é favorecida por temperaturas de operação mais altas e elevadas taxas de aquecimento.
<b>Tempo de residência</b>	Tempos de residência mais longos favorecem a conversão secundária dos produtos primários, permitindo produzir mais produtos termicamente estáveis.
<b>Tipo de reator</b>	Determina a qualidade da transferência de calor, mistura, gás e tempo de residência da fase líquida e a libertação de produtos primários.
<b>Pressão de operação</b>	A pressão mais baixa reduz a condensação de fragmentos reativos formando <i>coke</i> e elementos mais pesados.
<b>Presença de gases reativos (oxigénio ou hidrogénio)</b>	A presença de gases reativos permite gerar calor internamente, diluir os produtos e influenciar a cinética e mecanismos de degradação.
<b>Uso de catalisadores</b>	O uso de catalisadores influencia a cinética e os mecanismos de degradação e, conseqüentemente, a distribuição dos produtos.
<b>Presença de aditivos</b>	Os aditivos geralmente evaporam-se ou decompõem-se. Alguns deles podem ter influência na cinética e mecanismo de degradação.

A principal diferença entre a pirólise e outros processos de conversão termoquímica é que a primeira permite que os resíduos plásticos sejam convertidos principalmente em óleo líquido e cera, materiais ricos em hidrocarbonetos, o que os torna numa matéria-prima ideal para uma refinaria [24]. Para além disso, uma central de pirólise apresenta uma escala de operação flexível, comparativamente com uma central de incineração convencional que opera na capacidade das quilotoneladas (kton) por

dia. Desta forma, dependendo da escala de operação, a tecnologia de pirólise permite a redução de escala eficiente para pequenas centrais, que poderão tornar-se móveis. Esses sistemas portáteis podem, então, ser instalados nos locais de maior concentração de resíduos, onde a matéria-prima é abundante, mas os custos de transporte são altos <sup>[6]</sup> <sup>[24]</sup>.

De forma a simular a integração da pirólise de plásticos na refinaria convencional têm sido realizados vários estudos que avaliam a viabilidade desta hipótese. Um desses estudos foi realizado na Áustria, na planta piloto ReOil, na refinaria de petróleo OVI onde o líquido resultante da pirólise dos resíduos de plástico é alimentado à unidade de refinaria. Embora, em comparação com o petróleo bruto, a escala seja muito insignificante, este estudo permite validar o conceito de pirólise integrada <sup>[25]</sup>.

Para além disso, um relatório recente elaborado pela *McKinsey* afirma que as matérias-primas derivadas de resíduos de plástico terão um papel fundamental na renovação de toda a indústria petroquímica. O mesmo estudo prevê que em 2030 um terço dos plásticos que entrem no mercado global poderão ser obtidos a partir de resíduos de plástico reciclados. Contudo, de forma a alcançar esta meta seria necessário um aumento considerável na reciclagem mecânica e no uso de tecnologias que permitem converter termoquimicamente os resíduos de plástico em matéria-prima para a indústria petroquímica. Este aumento traria vantagens económicas não só para a indústria dos plásticos, mas também para a indústria petrolífera, assumindo um preço de venda de 75\$ por barril <sup>[24]</sup>.

A pirólise representa uma possibilidade interessante para alcançar uma economia circular segura uma vez que permite evitar a transferência de aditivos e substâncias nocivas presentes nos resíduos de plástico para os novos produtos. Além da viabilidade técnico-económica, a sustentabilidade ambiental da cadeia de valor representa uma questão-chave para um maior desenvolvimento e comercialização <sup>[24]</sup>.

### 2.2.1.1 Reações associadas à pirólise

Os materiais de plástico são constituídos por moléculas que estabelecem entre si ligações com uma determinada energia que as mantém unidas. No entanto, se for fornecida às moléculas uma energia superior à energia de dissociação das suas ligações, quebra-se a ligação entre elas. Este é o princípio base do processo de pirólise, que permite classificá-lo como um processo endotérmico <sup>[26]</sup>.

Assim sendo, a pirólise de plástico é um processo complexo que envolve a quebra de ligações, transformando as longas cadeias de polímero em cadeias mais pequenas <sup>[6]</sup> <sup>[27]</sup>.

As alterações químicas sofridas pelos plásticos têm sido investigadas no sentido de perceber o mecanismo associado ao *cracking* quando a temperatura atinge valores acima da temperatura de decomposição do polímero. O aumento da temperatura faz aumentar a intensidade de vibração das moléculas, o que leva a que as moléculas com tamanho inferior se escapem da superfície do objeto. Isto acontece quando a intensidade de vibração é suficiente para superar as Forças de *Van der Waals* e chama-se evaporação. A quebra ocorre ao nível das ligações mais instáveis da estrutura molecular. A estabilidade das ligações de carbono nos plásticos varia com a estrutura molecular da ligação de carbono. A ordem de estabilidade em hidrocarbonetos encontra-se representada na Figura 7 <sup>[28]</sup>.

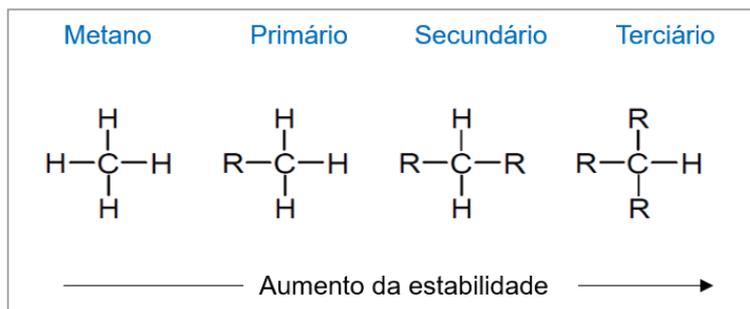


Figura 7 Estabilidade das ligações de carbono. Adaptado de [28]

A pirólise de plásticos segue, geralmente, transformações complexas que não podem ser descritas por um conjunto limitado de reações químicas, mas sim por esquemas envolvendo redes de reações elementares muito complexas. Para além disso, a composição e estrutura desses esquemas de reação pode variar devido à presença de determinados detalhes na estrutura molecular, como é o caso de irregularidades da cadeia e incorporação de iniciadores ou catalisadores [6].

Os mecanismos de decomposição dos polímeros são normalmente divididos de acordo com os padrões de reação predominantes, os quais se encontram estritamente relacionados com a estrutura molecular do polímero e a presença ou não de catalisadores. Essa divisão pode ser realizada da seguinte forma [6]:

1. Unzipping – decomposição em unidades de monómeros. Este tipo de decomposição apresenta grande interesse uma vez que o monómero é produto de valor elevado;
2. Fragmentação aleatória do início da cadeia polimérica em fragmentos de comprimento variável e intermediário;
3. Combinação entre unzipping e fragmentação aleatória;
4. Eliminação de moléculas simples e estáveis de átomos adjacentes. Leva à carbonização dos resíduos da cadeia residual insaturada.
5. Eliminação das cadeias laterais seguida da criação de um resíduo carbonizado poroso.

Uma das características mais importantes da pirólise térmica está relacionada com a natureza radicalar do seu mecanismo de degradação. Neste caso, apenas podem ser formados hidrocarbonetos ramificados através da interação entre dois radicais secundários, ou entre um radical secundário e um primário [6].

### 2.2.1.2 Mecanismos de degradação térmica

A reação de degradação de um polímero consiste em <sup>[29]</sup>:

1. Iniciação
2. Formação de radicais secundários, que inclui:
  - I. Despolimerização e formação de monómeros;
  - II. Transferência intramolecular de hidrogênio;
  - III. Isomerização via grupos vinil.
3. Terminação por recombinação ou ciclização, aromatização ou policondensação.

Os produtos resultantes da reação de degradação do polipropileno estão divididos em 4 categorias: alcanos, alcenos, dienos e compostos aromáticos <sup>[29]</sup> <sup>[30]</sup>.

Os tipos de reações<sup>3</sup> que podem acontecer estão representados nas figuras seguintes <sup>[31]</sup>.

#### 1. Iniciação

##### 1.1 Cisão aleatória

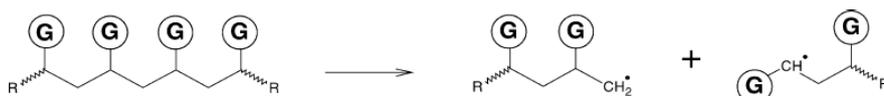


Figura 8 Mecanismo representativo da reação de cisão aleatória

##### 1.2 Cisão da extremidade da cadeia

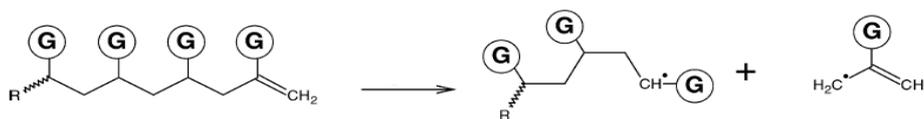


Figura 9 Mecanismo representativo da reação de cisão na extremidade da cadeia

#### 2. Propagação

##### 2.1 Cisão beta de radicais para formar moléculas insaturadas e radicais menores

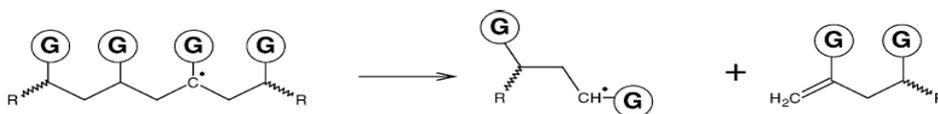


Figura 10 Mecanismo representativo da cisão beta de radicais para formar moléculas insaturadas e radicais menores

<sup>3</sup> Representa um grupo metil.

## 2.2 Cisão beta em posições específicas, incluindo unzipping

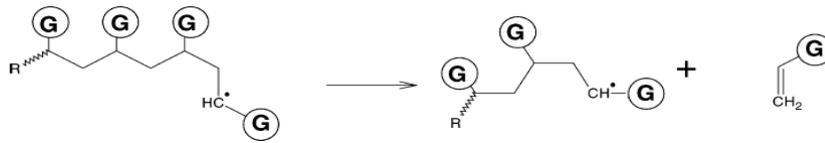


Figura 11 Mecanismo representativo da cisão beta em posições específicas, incluindo unzipping

## 2.3 Abstração de H no polímero devido aos radicais de cadeia final



Figura 12 Mecanismo representativo da abstração de H no polímero devido aos radicais de cadeia final

## 2.4 Abstração de H no polímero devido aos radicais de cadeia intermédia



Figura 13 Mecanismo representativo da abstração de H no polímero devido aos radicais de cadeia intermédia

## 2.5 Abstração de H no polímero, numa posição específica



Figura 14 Mecanismo representativo da abstração de H no polímero, numa posição específica

## 2.6 Isomerização do radical alquilo por transferência de H: (1,4), (1,5) e (1,6)

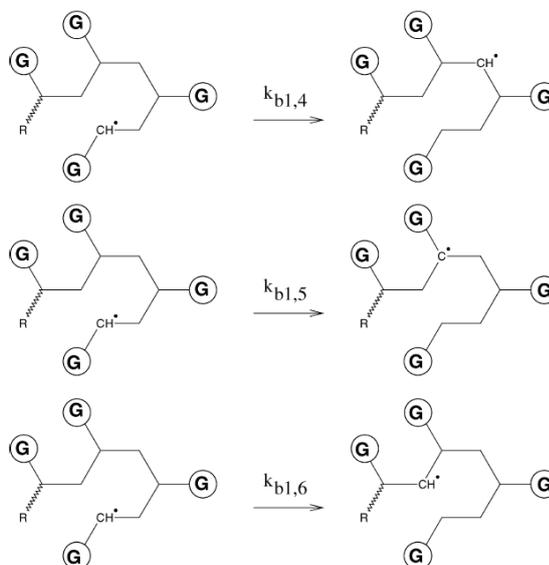


Figura 15 Mecanismos representativos da isomerização do radical alquilo por transferência de H: (1,4), (1,5) e (1,6)

## 3. Terminação

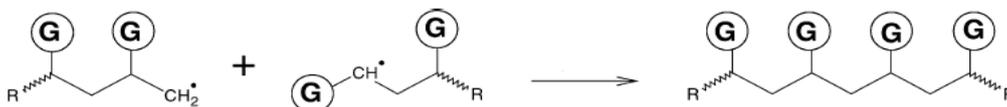


Figura 16 Mecanismo representativo da reação de terminação

### 2.2.1.3 Benefícios económicos da Pirólise

A pirólise pode ser considerada um processo com bastante potencial económico, uma vez que utiliza materiais descartados para produzir produtos com alto valor energético. A pirólise de plásticos é, significativamente, mais atraente que a de outros materiais, pelo facto de os plásticos serem derivados de hidrocarbonetos e, por isso, com elevado teor de energia [23].

Um relatório da *American Chemistry Council*, focado em métodos industriais de conversão de plásticos em óleos, refere a pirólise como uma tecnologia capaz de criar oportunidades de emprego, contribuir para o desenvolvimento sustentável e adicionar biliões de dólares à economia. Considerando

apenas os EUA, cerca de 90000 empregos poderiam ser criados e um acréscimo de 5 bilhões de dólares, seriam adicionados à economia ao mesmo tempo que a deposição em aterro diminuiria [32].

## 2.3 Pirólise do Polipropileno

Polímeros sintéticos como o polipropileno são extensivamente utilizados em embalagens de plástico devido às suas propriedades únicas. A pirólise surge, então, como uma opção atrativa para a reciclagem dos resíduos de embalagens de plástico, uma vez que permite converter os resíduos de plástico em petroquímicos de elevado valor ou matérias-primas para combustíveis [33] [34] [35] [29] [30].

A degradação térmica é a forma mais simples de reciclagem química de polímeros de adição, como é o caso do polipropileno. Um dos maiores custos associados à pirólise de polímeros prende-se com a dificuldade de separação dos polímeros originais. Contudo, as condições necessárias para quebrar este tipo de polímeros levam a uma ampla distribuição do produto, mesmo para um único componente [30].

A decomposição térmica do PP ocorre através de um mecanismo radicalar e os produtos finais de decomposição dependem do tipo de radical dominante no início do processo de decomposição térmica [35]. Esta degradação inicia-se com a quebra homolítica de uma ligação C-C da sua cadeia primária, dando origem a um radical primário e um radical secundário [36].

### I. Reações ocorridas a partir da formação do radical secundário

O radical secundário que se forma pode sofrer vários rearranjos intramoleculares de hidrogénio, através da formação de anéis intermediários de seis membros, e formar um radical terciário. A transferência de carbono radicalar para carbonos terciários é bastante mais favorecida que a transferência para carbonos secundários.

O radical terciário formado anteriormente pode, por cisão- $\beta$ , dar origem a:

1. um outro radical secundário e a um composto insaturado;
2. um radical secundário de menores dimensões e um fragmento polimérico insaturado.

Os produtos obtidos pela cisão- $\beta$  dependem do lado do carbono radicalar onde ocorre a cisão.

Os radicais secundários de menor dimensão podem formar compostos saturados e outros radicais secundários ou compostos olefínicos e fragmentos poliméricos, através de transferência de hidrogénio intramoleculares.

### II. Reações ocorridas a partir da formação do radical primário

O radical primário formado decompõe-se de maneira semelhante ao radical secundário. Assim sendo, este radical pode passar por uma ou mais transferências intramoleculares de hidrogénio para um carbono terciário e, de seguida, sofrer uma cisão- $\beta$  num dos lados do carbono radicalar. Tal como acontece com o radical secundário, neste caso também é originado um radical secundário e um

composto insaturado ou um fragmento polimérico insaturado e um radical secundário de menores dimensões.

Os fragmentos poliméricos insaturados podem dar origem a radicais secundários que, quando sujeitos a cisão, originam radicais secundários e dienos ou novos fragmentos poliméricos insaturados e radicais secundários insaturados de menor massa.

Para além de todos os produtos supramencionados, podem ainda formar-se, compostos ramificados, que resultam da interação de radicais primários e secundários com radicais terciários.

Em relação às reações de terminação, estas podem originar alguns dos produtos já referidos ou corresponder a um acoplamento de radicais.

A presença de ligações fracas ou anómalas nos polímeros causa instabilidade nas macromoléculas durante o processo de aquecimento. Para além disso, a presença de aditivos ou plastificantes pode causar uma perda precoce de massa e redução da temperatura de degradação dos resíduos plásticos [29].

## **2.4 Métodos de Análise**

### **2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)**

A Análise Termogravimétrica e a Calorimetria Diferencial de Varrimento (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*) são dois métodos usados frequentemente para estudar a estabilidade térmica de polímeros. A análise térmica simultânea permite realizar simultaneamente os dois tipos de análise anteriormente referidos, usando uma única amostra sob as mesmas condições experimentais, permitindo registar variações de massa, entalpia ou temperatura.

A aplicação simultânea das duas técnicas apresenta vantagens, relativamente a fazer duas medições separadas em dois aparelhos distintos, uma vez que produz mais informações da amostra.

Nesta aplicação a análise dos sinais é melhorada uma vez que, dois ou mais conjuntos de informações relativas ao comportamento da amostra estão sempre disponíveis simultaneamente. Estas informações incluem, por exemplo reações de adição e condensação, o reconhecimento de pirólise, oxidação e reações de combustão. Para além disso, esta combinação permite identificar se uma variação de energia se deve a uma mudança de massa ou está associada a uma mudança de fase [37] [38].

A análise Termogravimétrica é uma técnica na qual a massa de uma substância é controlada em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a um programa de temperatura controlada em atmosfera controlada. A curva termogravimétrica, ou curva de TGA, obtida é, na maioria dos casos, descendente e representa a perda de peso ocorrida ao longo do perfil de temperaturas considerado. Contudo, podem ocorrer ao longo do perfil de temperaturas, processos de adsorção ou

oxidação sem volatilização que implicam um aumento da massa da substância, obtendo-se nessas situações uma curva ascendente. A análise da curva de degradação térmica permite medir a temperatura *onset*,  $T_{\text{onset}}$ , que corresponde à temperatura de início de perda de peso e ainda a temperatura máxima de degradação, a qual pode ser obtida a partir do ponto de inflexão da curva. Para além disso, a temperatura máxima de degradação,  $T_{\text{máx}}$ , corresponde ao mínimo da derivada da análise Termogravimétrica (DTG) [6] [39].

A temperatura *onset* pode ser obtida graficamente na curva de TGA a partir da interseção da linha correspondendo à massa inicial da amostra e o gradiente máximo tangente à curva termogravimétrica, como se observa na Figura 17 [40].

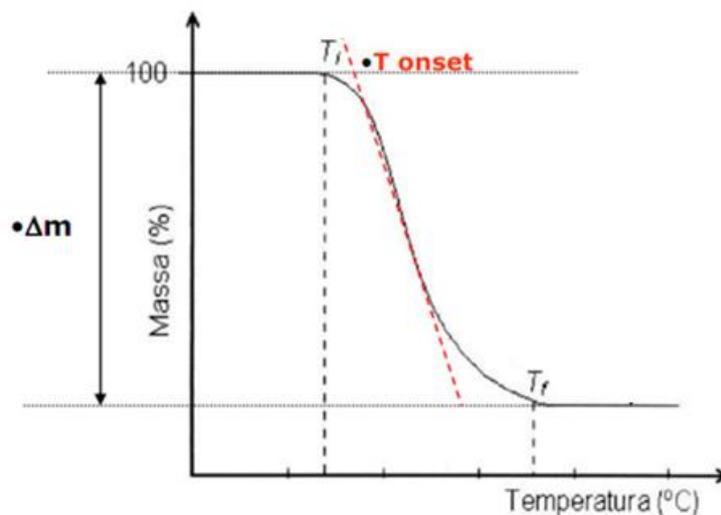


Figura 17 Representação de uma curva termogravimétrica. Adaptado de [40]

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) é utilizada para medir a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência em função da temperatura e/ou do tempo, enquanto a amostra é sujeita a um programa controlado de temperaturas. A curva de DSC permite identificar a gama de temperaturas em que ocorre a degradação da amostra, bem como a capacidade térmica mássica e as entalpias de mudança de fase. As variações térmicas que provocam alterações nas curvas de DSC podem ser transições de primeira ordem ou transições de segunda ordem.

1. **Transições de primeira ordem:** apresentam variações de entalpia, endotérmica ou exotérmica, e levam à formação de picos. Os picos endotérmicos podem representar a ocorrência de fusão, dessorção e reações de redução, enquanto os picos exotérmicos estão associados a cristalização, reações de polimerização, adsorção, entre outros.

**Transições de segunda ordem:** caracterizam-se por variações da capacidade calorífica, sem variações de entalpia. Estas transições não geram picos na curva de DSC, mas sim deslocamentos da linha de base em forma de S.

Na Figura 18 representa-se a curva de DSC [6] [39] [40].

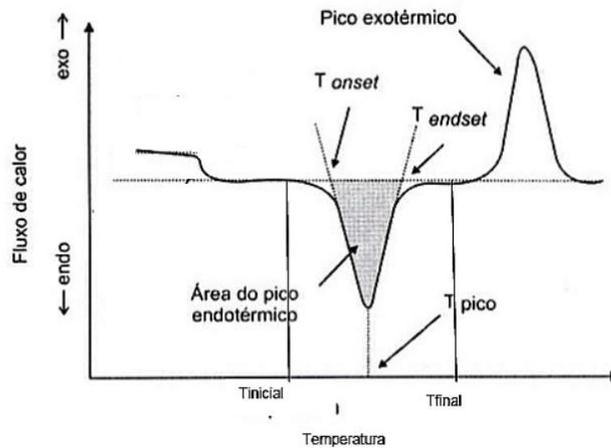


Figura 18 Representação da curva de DSC. Adaptado de [40]

#### 2.4.1.1 Outros estudos

A degradação do polipropileno, sob duas atmosferas diferentes foi analisada por *Chan et al.* [41] Foram realizados ensaios de degradação térmica sob uma atmosfera contínua de argón e ensaios na presença de ar – combustão. Observaram que na presença de ar a perda de peso iniciava-se a uma temperatura mais baixa que na presença de argón. *Aboulkas et al.* [42] estudaram a degradação térmica de PP sujeito a uma taxa contínua de nitrogénio e com quatro taxas de aquecimento diferentes. O plástico utilizado era proveniente da *Plador Plastic* em Marraquexe. Os resultados obtidos mostraram que a degradação do plástico ocorria apenas numa etapa, evidenciada pelo aparecimento de apenas um pico na curva de TG. Para além disso, verificaram ainda que a degradação térmica do PP se iniciava por volta dos 577K e que a temperatura máxima de degradação tendia para valores mais elevados à medida que se aumentava a taxa de aquecimento.

Amostras de plástico provenientes de uma fábrica espanhola de destruição de automóveis foram sujeitas a pirólise, a 400°C, 500°C e 600°C numa atmosfera de nitrogénio, utilizando uma autoclave de aço inoxidável sem agitação. As amostras continham vários tipos de plástico, sendo que o PP era aquele que se encontrava em maior quantidade. *De Marco et al.* (2007) [43] observaram que, relativamente ao efeito da temperatura sobre a pirólise, 400°C não é suficiente para provocar uma decomposição total da matéria orgânica, enquanto a 500°C essa decomposição parece estar completa. Para além disso, verificaram que o aumento das temperaturas provoca o aumento do rendimento de gás e diminui o rendimento de líquido, não havendo, no entanto, variações significativas ao nível dos produtos da pirólise. Numa atmosfera contínua de nitrogénio, utilizando uma autoclave sem agitação, *De Marco et al.* (2009) [44] verificaram a influência da temperatura na pirólise de resíduos de plástico de embalagens. Observaram que a 400°C a degradação térmica não era completa, enquanto temperaturas acima dos 460°C eram suficientes para provocar a decomposição total dos resíduos de plástico.

A reciclagem química de propileno recorrendo à pirólise foi comparada com a reciclagem química do mesmo plástico através de uma técnica de dissolução/reprecipitação utilizando xileno e tolueno como solventes, por *Achillas et al* [45]. No referido estudo foram utilizadas amostras de PP provenientes da *Aldrich* e resíduos de PP obtidos de embalagens de plástico e sacos de plástico de uso comum. A pirólise decorreu sob a ação de um catalisador FCC. Verificou-se que o plástico proveniente dos materiais de uso comum apresenta características bastante semelhantes ao PP puro e que as temperaturas máximas de degradação obtidas para a pirólise também não diferem muito. Comparando as duas técnicas de reciclagem química usadas, este estudo refere que a pirólise se apresenta como uma técnica bastante promissora, uma vez que os produtos obtidos apresentavam características estruturais que permitiam a sua utilização como matérias-primas para a indústria petroquímica.

A Tabela 5 apresenta as temperaturas máximas e iniciais obtidas por diversos autores para a degradação térmica do PP. Na Tabela 6 estão representados os valores de temperatura para a combustão do PP sugeridos por vários autores.

*Tabela 5 Resultados da pirólise do PP encontrados na literatura*

Tipo de Plástico	Etapas de degradação	Perfil de Temperatura (°C)	Fluxo de N <sub>2</sub> (mL/min)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temp. ocorrência de degradação (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máx1</sub> (°C)	Ref.
PP Puro	1	25-700	*	10	*	423	458	[46]
PP Puro	1	25-600	40	10	396-460	396	441	[47]
Resíduos PP	1	25-600	40	10	354-474	354	464	[47]
PP Puro	1	30-1000	20	15	250-520	411,1	473,9	[48]

\*Informação não encontrada

*Tabela 6 Resultados da combustão do PP encontrados na literatura*

Tipo de Plástico	Etapas de degradação	Perfil de Temperatura (°C)	Fluxo de ar (mL/min)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temp. ocorrência de degradação (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máx1</sub> (°C)	Ref.
PP Puro	1	25-600	*	10	*	*	400	[49]

PP Puro	1	25-1000	*	10	*	*	366,9	[50]
---------	---	---------	---	----	---	---	-------	------

\*Informação não encontrada

O processo de combustão do material polimérico é retardado pela presença de siloxano-silsesquioxano na matriz do PP. No que diz respeito à análise TG os valores de  $T_{máx}$ , aumentaram 20-40°C após a introdução das resinas de siloxano [50].

#### 2.4.2 Modelação Cinética

A degradação de polímeros é um fenómeno complexo, que compreende várias reações elementares, cuja contribuição individual para o processo de degradação global é impossível de avaliar. Por esta razão foram desenvolvidos os modelos matemáticos, com o objetivo de determinar as energias de ativação e outros parâmetros da reação [6] [51].

Os modelos cinéticos dividem-se em dois tipos: métodos livres de modelo e métodos de ajuste de modelo. Os primeiros são considerados para dar valores precisos dos parâmetros cinéticos, como a energia de ativação e o fator pré-exponencial, enquanto os segundos não permitem alcançar uma separação entre a constante dependente da temperatura e o modelo de reação [52]. Isto verifica-se porque grande parte dos métodos de ajuste de modelo foram concebidos tendo por base suposições que poderão não se verificar quando aplicadas a situações reais e, principalmente a reações de degradação de polímeros [53].

A abordagem comumente utilizada para determinar os parâmetros cinéticos aparentes consiste em dois passos principais [54]:

1. Medir a perda de peso ( $W_{exp}$  e  $dW/dt_{exp}$ ) durante a degradação do material;
2. Ajustar os dados da perda de peso, através da Equação de *Arrhenius*, para obter os parâmetros cinéticos.

A Equação de *Arrhenius* pode, então, ser expressa pela Equação 1, onde  $W$  é o peso da amostra,  $t$  o tempo de degradação,  $E$  representa a energia de ativação aparente,  $A$  corresponde ao fator pré-exponencial e  $n$  diz respeito à ordem da reação [54].

$$-\left(\frac{dW}{dt}\right) = Ae^{\frac{-E}{RT}}(W)^n \quad (1)$$

Os tipos de métodos mais utilizados encontram-se sintetizados na Tabela 7.

Tabela 7 Métodos para a determinação de parâmetros cinéticos

Tipo de Método		Equação
<b>Métodos livres de modelo</b>	Friedmann [55]	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = -\frac{Ea}{RT} + \ln A + n \ln(1 - \alpha) + m \ln \alpha$
	Flynn-Wall-Ozawa [56]	$\ln \beta = \ln \frac{Ea}{Rg(\alpha)} = 5,523 - 1,052 \left(\frac{Ea}{RT}\right)$
	Kissinger [57]	$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{Ea}\right) - \frac{Ea}{RT_p}$
	Horowitz-Metger [58]	$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)\right) = \frac{Ea\theta}{RT^2}$
<b>Métodos de ajuste de modelo</b>	Método de ajuste da curva DTG [54]	$\frac{dX}{dt} = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}(1-X)^n$
	Método convencional [54]	$\left(\frac{dW}{dt} = -k_{ref}e^{-\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)}W^n\right)$

Os métodos de ajuste de modelo permitem determinar os parâmetros cinéticos associados à degradação térmica dos polímeros, recorrendo à Equação de *Arrhenius*. Contudo, dois métodos diferentes podem ser distinguidos, tendo em conta a forma como são calculados os parâmetros da Equação de *Arrhenius*.

O método convencional para determinar os parâmetros da Equação de *Arrhenius* consiste em usar o logaritmo da equação para ajustar a curva, convertendo a equação exponencial numa linear. Contudo este método requer, habitualmente várias etapas de cálculos, o que se apresenta como uma desvantagem. Os valores de  $k_{ref}$ ,  $E_a$  e  $n$  são ajustados recorrendo à ferramenta *Solver* do Excel.

Quando a degradação é estudada recorrendo a uma análise termogravimétrica, os parâmetros cinéticos da Equação de *Arrhenius* podem ser determinados ajustando a curva DTG. O método dos mínimos quadrados é usado para o ajuste da curva, como é expresso pela equação 2.

$$\varepsilon = \sum \left[ \left(\frac{dW}{dt}\right)_{exp} - \left(\frac{dW}{dt}\right)_{teórico} \right]^2 \quad (2)$$

Na equação 2,  $\varepsilon$  é a soma dos erros quadrados entre  $\left(\frac{dW}{dt}\right)_{exp}$  e  $\left(\frac{dW}{dt}\right)_{teórico}$  em que os primeiros valores são calculados a partir dos dados da análise termogravimétrica. Os melhores valores para os parâmetros cinéticos são obtidos através da minimização da soma do erro quadrado, usando a ferramenta *Solver* do Excel [54].

### 2.4.2.1 Outros estudos

A degradação térmica do Polipropileno foi estudada por diversos autores. Na Tabela 8 encontram-se os parâmetros cinéticos obtidos para a decomposição do PP e reportados em estudos anteriormente realizados.

Tabela 8 Parâmetros cinéticos obtidos por vários autores para a degradação térmica do PP

Plástico	Método	n	Energia de ativação (kJ/mol)	Gama de conversões (%)	Referência
PP Puro	Método de ajuste da curva DTG	0,5	126	*	[54]
PP Puro	Método Coats Redfern	*	362,6	20-90	[47]
Resíduos PP	Método Coats Redfern	*	241,9	20-90	[47]
Fibras de PP	Método Freeman-Carroll	*	98,65	9-53,3	[35]
Fibras de PP	Método Flynn-Wall	*	99,46	10-50	[35]

\*Informação não encontrada

A exposição dos materiais de plástico às condições ambientais provoca alterações nos valores de energia de ativação associados à degradação dos mesmos. Segundo *Al Salem et al.* [59] um aumento dos valores estimados de energia de ativação é um efeito da exposição natural dos materiais aos elementos. Isto acontece porque os plásticos tornam-se mais rígidos com a degradação e perda dos plastificantes e aditivos impregnados na matriz dos polímeros, levando a um aumento da energia necessária para a sua decomposição. Os valores de energia de ativação estimados para PP não exposto e exposto foram, respetivamente, 102 kJ/mol e 192 kJ/mol [59].

Têm sido desenvolvidos vários estudos acerca da degradação do polipropileno em meio ambiente, os quais mostraram que este polímero é sensível a vários elementos externos como é o caso do calor, luz e radiação. A degradação destes materiais no meio ambiente é um processo lento que é normalmente iniciado por fatores ambientais e continuado pelos microrganismos. Quando o PP é exposto a temperaturas elevadas ou a radiação, os átomos de hidrogénio terciários presentes nas cadeias do polímero são suscetíveis de serem atacados por oxigénio. Contudo, o polipropileno mostra alguma resistência à biodegradação, uma vez que é altamente hidrofóbico, apresenta elevado peso molecular e uma cadeia contínua de unidades repetitivas de metileno [60] [61] [62].

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

### 3. Procedimento e Aparelhagem Experimental

O presente capítulo descreve os métodos e técnicas utilizados para estudar a degradação térmica do Polipropileno (PP). O mesmo encontra-se dividido em 3 partes: materiais de plástico, tratamentos realizados à amostra e TG/DSC.

#### 3.1 Materiais de Plástico

O material utilizado nas experiências efetuadas foi o polipropileno, proveniente de palhinhas de plástico comuns, Figura 19. Todas as palhinhas utilizadas apresentavam as cores branca e amarela. As palhinhas foram cortadas em pedaços mais pequenos (Figura 20), com aproximadamente 5 cm e sujeitas a um pré-tratamento adequado. Após o pré-tratamento e antes da análise usando o TG/DSC, os pedaços de palhinha, foram novamente sujeitos a um corte, de forma a garantir amostras ainda mais pequenas (6mm). Importa referir que estes pedaços foram cortados aleatoriamente, não tendo em consideração a razão entre branco e amarelo – as duas cores presentes na palhinha, Figura 21. Para cada ensaio foram utilizadas amostras com cerca de 10 mg de massa.

Foi também realizado um ensaio utilizando Polipropileno puro. A análise realizada ao PP no TG/DSC ocorreu sob as mesmas condições de operação dos restantes ensaios. O PP puro utilizado é identificado como HF420FB. Este material, fornecido pela Repsol, é um componente sólido de forma esférica, com um índice de fluxo de fusão de 19 g/10 min e um diâmetro de partícula de 4 mm.



*Figura 19 Palhinhas utilizadas nos ensaios realizados*



*Figura 20 Pedaços de palhinha utilizados sujeitos a pré-tratamento*



*Figura 21 Pedacos de palhinha cortados aleatoriamente*

### **3.2 Tratamentos realizados à amostra**

As amostras usadas na análise TG/DSC foram sujeitas a diferentes pré-tratamentos antes de serem analisadas. Estes pré-tratamentos tiveram como objetivo simular a ação da permanência em água salgada durante períodos mais ou menos longos de tempo. Dado que não foi possível obter amostras recolhidas em ambiente marinho, devido à pandemia, e também para garantir um maior controlo do processo, foram realizados ensaios em que as amostras foram mergulhadas em água salgada, durante 6h, a temperaturas crescentes, por forma a acelerar a eventual ação da água salgada.

Para efeitos de comparação foram também realizados ensaios em que as amostras foram mergulhadas em água sem sal por um período igual e às mesmas temperaturas.

Foi ainda considerado que a permanência em água salgada poderia ter um impacto na degradação térmica das amostras devido à presença de sal residual nas amostras pelo que algumas das amostras que foram pré-tratadas em água salgada foram lavadas antes de serem sujeitas à análise por TG/DSC.

No total, foram analisados quatro tipos de amostras diferentes: não tratadas, pré-tratadas em água + sal, pré-tratadas em água sem sal e pré-tratadas em água + sal e lavadas posteriormente. As palhinhas sujeitas a pré-tratamento foram pré-tratadas a três temperaturas diferentes: 80°C, 60°C e 40°C.

As diferentes temperaturas utilizadas no pré-tratamento das palhinhas, bem como a presença ou não de sal permitiram avaliar a influência destes dois fatores na cinética de degradação do polipropileno. Para além disso, o pré-tratamento das palhinhas em água salgada a elevadas temperaturas pretende recriar a degradação do plástico, em ambiente marinho, ao longo de períodos mais longos de tempo. Se se considerar a regra heurística de que por cada aumento de 10°C a velocidade da reação duplica, um ensaio a 80°C corresponderá a um envelhecimento acelerado de 2<sup>6</sup> (64) vezes mais rápido do que o tempo equivalente a 20°C.

A solução de água salgada foi preparada juntando, num gobelé, 800 ml de água e 29,02 g de sal. A montagem experimental incluía ainda um balão volumétrico de 1000 ml contendo 36,27 g de sal que servia para garantir que o nível da água no gobelé se mantinha constante apesar da água ir evaporando com o aumento da temperatura. A quantidade de sal a utilizar foi calculada tendo em conta uma concentração média de sal na água do mar (3,5% m/m) segundo a Administração Oceânica e Atmosférica Nacional (NOAA) [63]. A montagem experimental utilizada no pré-tratamento das palhinhas

em água salgada encontra-se representada na Figura 22 . Importa ainda referir que a mesma montagem foi utilizada para o pré-tratamento das palhinhas em água sem sal, com a diferença que, neste caso, o gobelé e o balão volumétrico continham apenas 800 ml e 1000 ml de água, respetivamente.

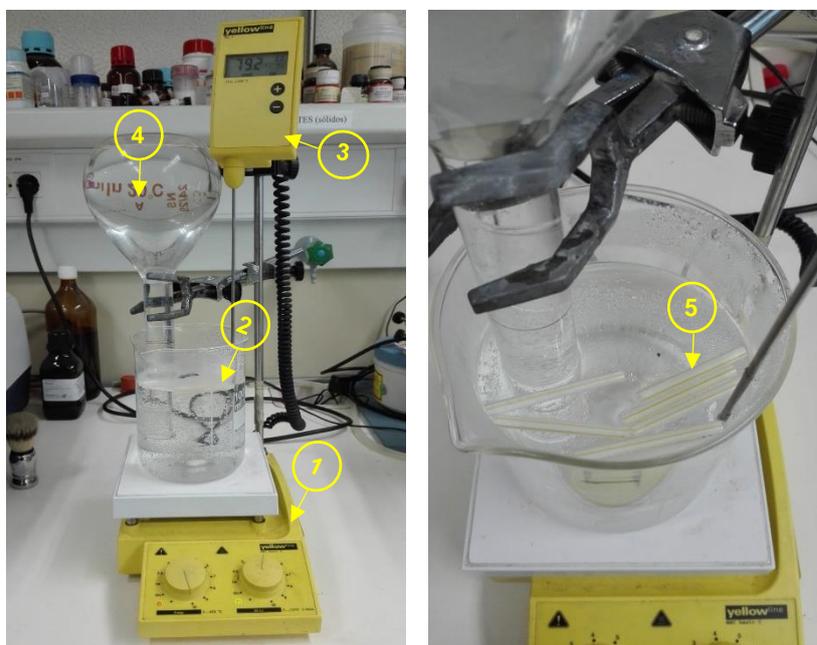


Figura 22 Montagem experimental utilizada no pré-tratamento das palhinhas: 1- placa de aquecimento com agitação; 2- copo com água e sal; 3- sensor de temperatura; 4- balão volumétrico com água e sal; 5- pedaços de palhinha

Para além destes ensaios, dado que as palhinhas utilizadas eram pintadas com um corante amarelo, tornou-se também importante estudar a influência da cor branca e/ou amarela na curva de degradação do plástico. Desta forma foram realizados dois ensaios, utilizando uma amostra de palhinha não tratada, cujos pedaços continham apenas uma das cores da palhinha.

Na Tabela 9 estão especificados os diferentes tratamentos realizados à amostra bem como as respetivas temperaturas.

Tabela 9 Tratamentos e respetivas temperaturas a que foram sujeitas as palhinhas antes da análise

Tratamento	Temperatura
Amostra pré-tratada em água + sal	80°C
	60°C
	40°C
Amostra pré-tratada em água sem sal	80°C
	60°C
	40°C

<b>Amostra pré-tratada em água + sal e lavada</b>	80°C
<b>Amostra não tratada</b>	T <sub>ambiente</sub>
<b>Amostra não tratada – parte branca</b>	T <sub>ambiente</sub>
<b>Amostra não tratada – parte amarela</b>	T <sub>ambiente</sub>

### 3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Todas as análises TG/DSC foram realizadas num Perkin-Elmer STA 6000. As amostras foram preparadas recorrendo a uma balança analítica (com um erro de  $\pm 0,1$  mg) e colocadas no TG dentro de um cadinho de alumina.

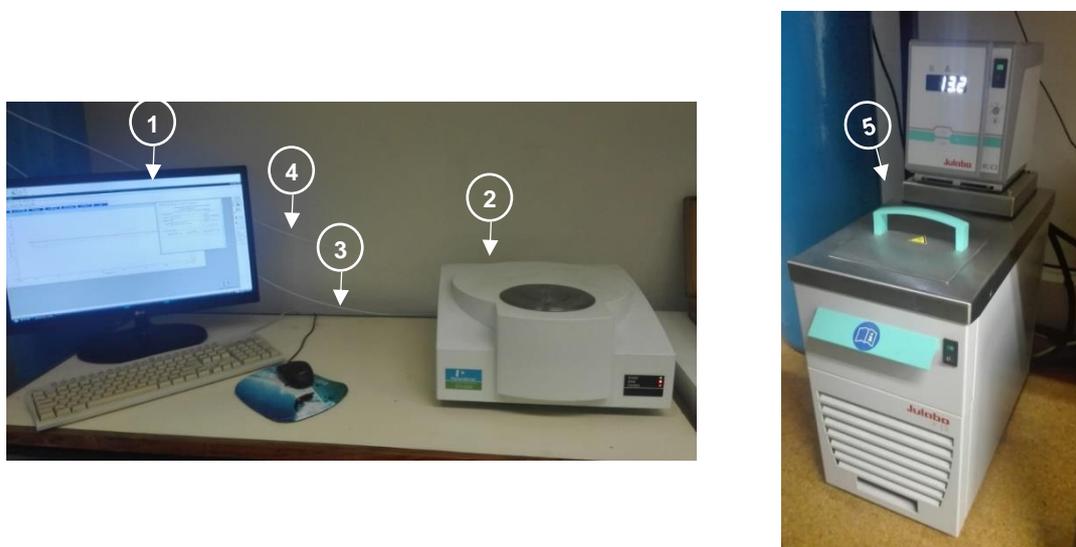


Figura 24 Equipamento de TG/DSC: 1- Computador; 2- Equipamento TG/DSC; 3- Linha de ar; 4- Linha de azoto; 5- Equipamento de Refrigeração

O cadinho foi introduzido no interior do equipamento, primeiro vazio (para que pudesse ser tarado) e de seguida contendo a amostra a analisar.



### 3.3.1 Condições operatórias do equipamento

No aparelho de TG/DSC, as amostras da palhinha de plástico foram sujeitas a dois tipos de degradação térmica: pirólise e combustão. Em ambos os casos, o aparelho foi programado da mesma maneira, à exceção do gás utilizado.

Antes de ser executado o programa, o aparelho foi aquecido até uma temperatura de 40°C e mantido a essa temperatura durante 10 min para equilibrar a temperatura da amostra antes do programa de temperaturas. Para além disso, o forno do equipamento foi sujeito a uma fluxo contínuo de um gás de 19,8 ml/min, de azoto, no caso da pirólise e ar aquando da combustão, com o objetivo de purgar todo o ar do sistema e remover do forno os produtos de degradação do plástico, atuando ainda como um protetor do equipamento.

Depois dos 10 min de estabilização, a temperatura subia até aos 700°C, segundo uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A temperatura final era mantida constante durante 10 min, após os quais o forno voltou a ser arrefecido até aos 40°C (Figura 26).

A temperatura foi, inicialmente, estabilizada nos 40°C uma vez que este valor de temperatura permite uma boa estabilização acima da temperatura ambiente.

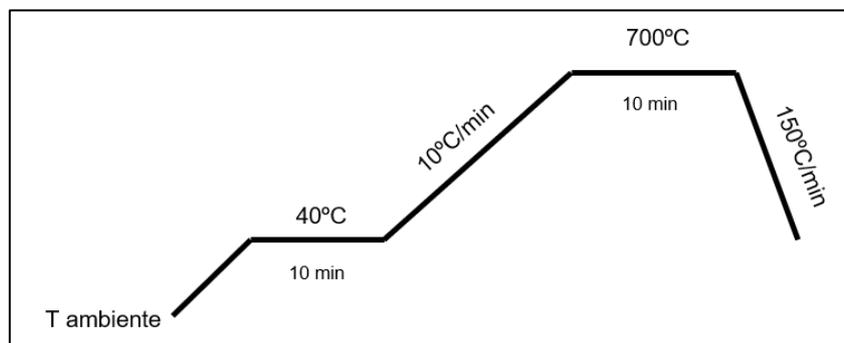


Figura 26 Perfil de temperaturas do TG/DSC

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

## 4. Resultados e Discussão

Este capítulo inclui, em primeiro lugar os resultados da Análise de TG/DSC e a discussão para a degradação térmica de PP puro e PP proveniente de palhinhas de plástico comuns. Esta análise inclui a influência das condições de preparação da amostra: pré-tratamento e respectivas condições (temperatura e presença ou não de NaCl) e ausência de pré-tratamento.

Ainda neste capítulo são apresentados os parâmetros cinéticos obtidos para a degradação do PP das diferentes amostras, tendo em conta o modelo cinético utilizado.

### 4.1 Análise TG/DSC

#### 4.1.1 Pirólise Térmica

Para estudar a degradação térmica do PP foram realizados ensaios no aparelho de TG/DSC, com uma gama de temperaturas de 40 a 700°C e uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

A título de exemplo, as figuras 27 e 28 mostram, respetivamente, a massa e o DTG e DSC em função da temperatura para uma amostra de PP das palhinhas antes de qualquer tratamento.

Pode observar-se que quando é atingida uma determinada temperatura, denominada  $T_{\text{onset}}$ , e já definida acima, se inicia a degradação do polímero, produzindo produtos cada vez mais leves que se tornam voláteis na temperatura da reação, o que leva à evaporação do material e perda de massa observada, bem como ao consumo adicional de energia (pico endotérmico). Tal como indicado acima, a  $T_{\text{onset}}$  pode ser obtida pela interseção da linha de base horizontal com a linha tangente no ponto de inflexão da curva da perda de massa. Por outro lado, a  $T_{\text{fusão}}$  corresponde ao primeiro pico observado na curva do fluxo de calor, a qual não é acompanhada de perda de massa. Nas figuras 27 e 28 é possível observar como se obtêm as temperaturas referidas. Importa acrescentar que as figuras apresentadas foram obtidas para o ensaio realizado com uma amostra de ~11mg.

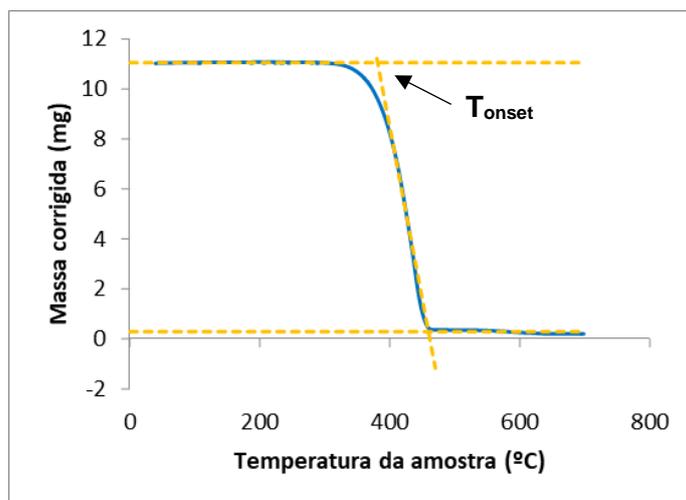


Figura 27 Curva de degradação para amostra de PP não tratado

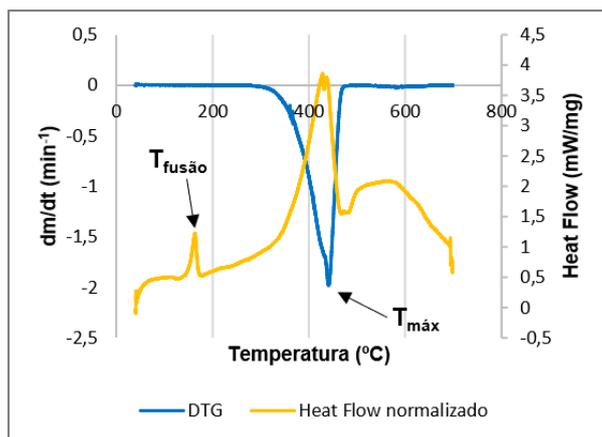


Figura 28 DTG e Heat Flow para a degradação do PP não tratado

Inicialmente foram realizados ensaios com uma amostra de PP Puro, que foi comparada com uma amostra de PP proveniente de palhinhas de plástico comum, com o objetivo de averiguar as diferenças de comportamento entre dos dois plásticos quando sujeitos a degradação. A referida amostra de PP da palhinha não foi sujeita a qualquer tratamento, tendo sido usada “tal e qual”.

Na Figura 29 é possível observar uma comparação entre as curvas de degradação e o fluxo de calor dos dois ensaios realizados.

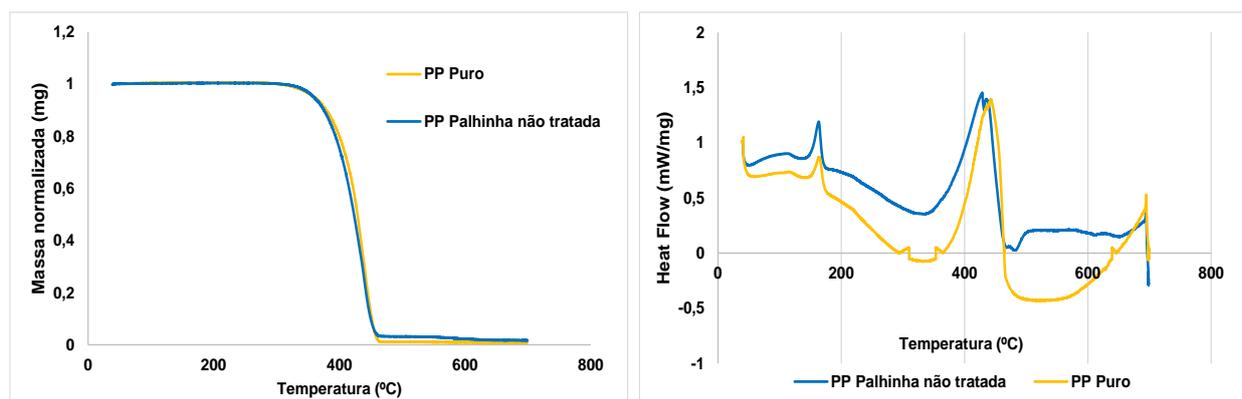


Figura 29 Comparação entre as curvas de degradação e fluxo de calor obtidas para o PP Puro e PP da palhinha não tratada

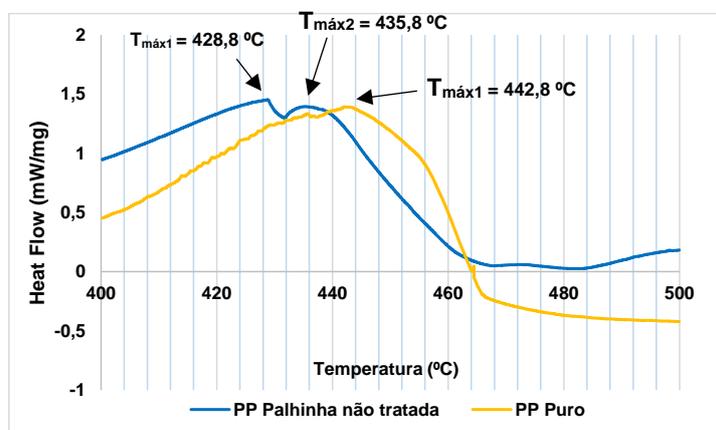


Figura 30 Representação das temperaturas máximas de degradação do PP Puro e PP da Palhinha não tratada nas curvas de fluxo de calor

A análise da curva de fluxo de calor obtida para ambos os ensaios revelou, para além da temperatura de fusão de cada uma das amostras de plástico, as temperaturas máximas de degradação. Para o PP Puro observa-se uma  $T_{m\acute{a}x}$  enquanto para o PP da Palhinha não tratada verificam-se dois picos de degradação. As curvas de DTG (Figura 31 e Figura 32) revelam apenas a existência de um pico de degradação para cada uma das amostras.

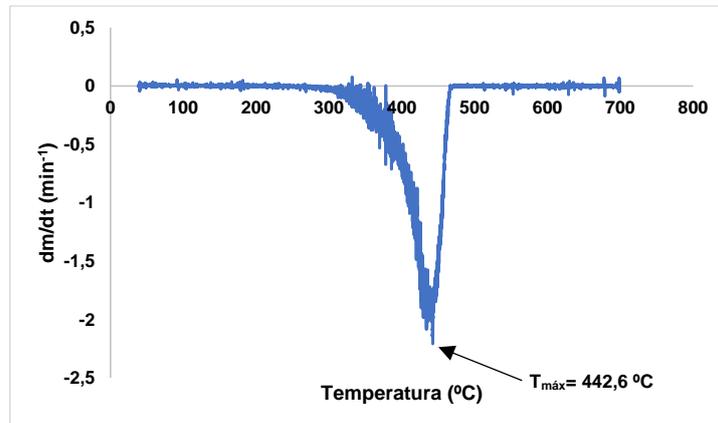


Figura 31 Curva de DTG para o PP Puro

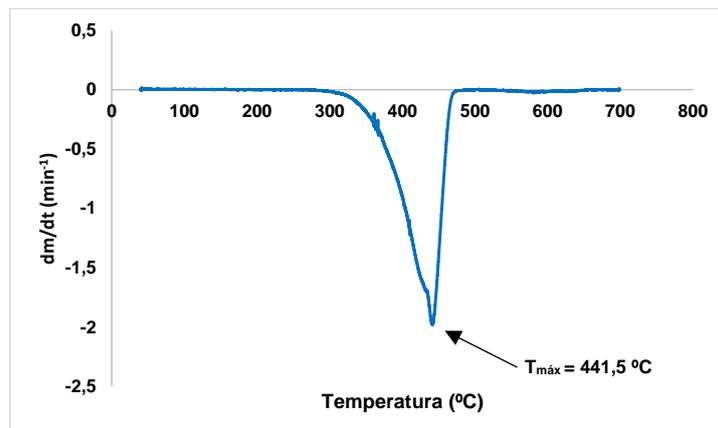


Figura 32 Curva de DTG para o PP Palhinha não tratada

Tabela 10 Valores de  $T_{onset}$ ,  $T_{m\acute{a}x}$  e  $T_{fusão}$  para a amostra de PP Puro e PP da palhinha não tratada

Amostra	DTG		DSC		
	$T_{onset}$ (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$T_{fusão}$ (°C)	$T_{m\acute{a}x1}$ (°C)	$T_{m\acute{a}x2}$ (°C)
PP Puro	410,7	442,6	164,2	442,8	-
PP Palhinha não tratada	381,2	441,5	163,5	428,8	435,8

Longo *et al.* [64] estudaram a degradação térmica de PP virgem, tendo verificado a existência de dois picos de degradação para o polipropileno, aquando da análise da curva de DSC. Para além disso, o referido estudo apresenta apenas um máximo de degradação segundo a análise termogravimétrica, o qual ocorre aos 450,9°C. Este valor é semelhante ao valor obtido para a temperatura máxima de degradação do PP Puro calculados a partir da curva de DTG (442,6 °C).

Os valores obtidos para o PP proveniente da palhinha de plástico são ligeiramente mais baixos que os do PP Puro, para além de que a degradação é iniciada mais cedo. Isto pode dever-se ao facto de as palhinhas apresentarem uma risca pintada com corante amarelo, que poderá ter influência no comportamento de degradação das mesmas. Yan *et al.* [47] realizaram estudos de degradação térmica de resíduos de PP, tendo também observado apenas um pico de degradação e obtido um valor para a  $T_{\text{onset}}$  próximo do valor obtido para a palhinha. O estudo mencionado cifra um valor de 354°C para a temperatura de início de degradação.

Pela análise da curva de degradação da amostra da palhinha não tratada é possível observar a existência de resíduo no final da curva. Pelo contrário, esse resíduo não aparece na curva de degradação do PP Puro. Por este motivo, e tendo em conta que as palhinhas utilizadas apresentavam duas cores, foram realizados dois ensaios para averiguar a influência da cor na degradação e na prevalência de resíduo no final. Assim, foram utilizados pedaços pequenos brancos e amarelos, sendo cada uma das cores analisadas separadamente. Na Figura 33 encontram-se as curvas de degradação e fluxo de calor obtidas para os ensaios realizados.

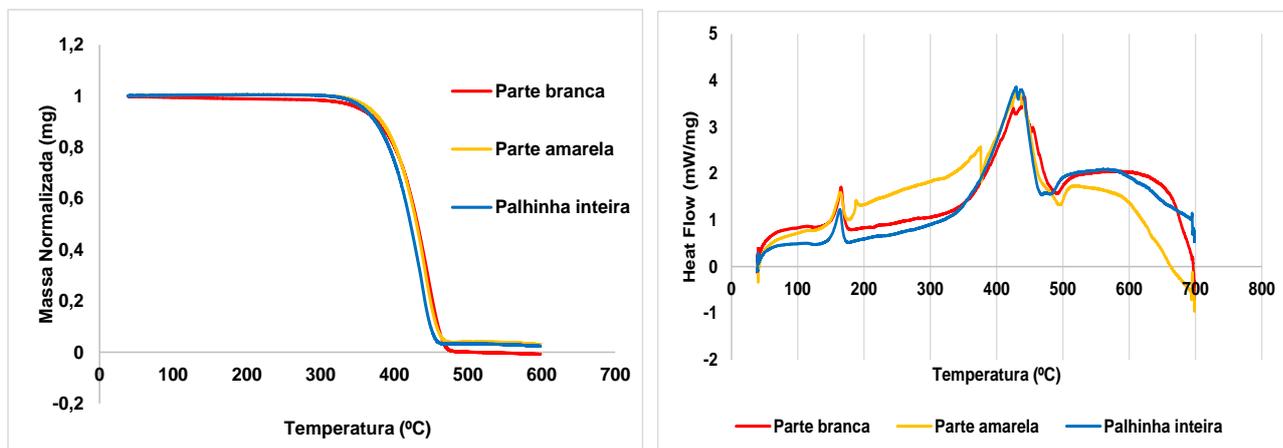


Figura 33 Comparação entre as curvas de TG e DSC obtidas para a palhinha inteira e para as amostras coloridas

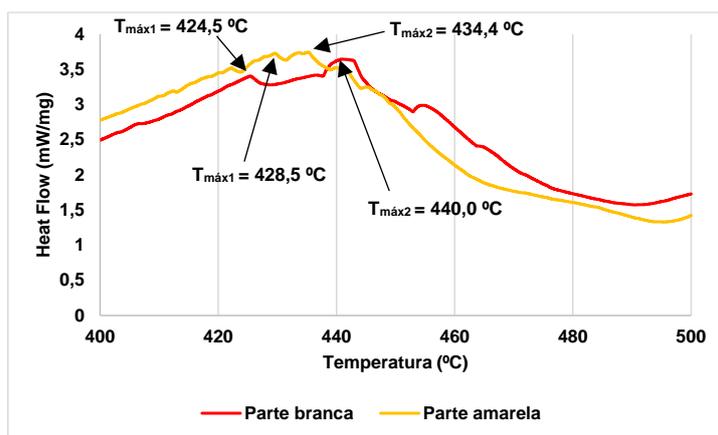


Figura 34 Representação das temperaturas máximas de degradação obtidas pela curva de DSC para as amostras coloridas

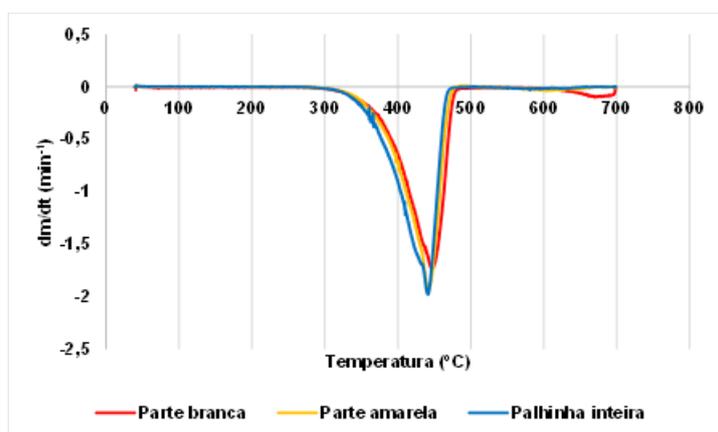


Figura 35 Comparação entre as curvas de DTG obtidas para a palhinha inteira e para as amostras coloridas

Tabela 11 Valores de  $T_{onset}$ ,  $T_{fusão}$  e  $T_{máx}$  para a palhinha não tratada e cada uma das cores

Amostra	DTG		DSC		
	$T_{onset}$ (°C)	$T_{máx}$ (°C)	$T_{fusão}$ (°C)	$T_{máx1}$ (°C)	$T_{máx2}$ (°C)
Parte branca	392,4	447,2	164,7	424,5	440,0
Parte amarela	406,6	442,0	162,8	428,5	434,4
Palhinha inteira	381,2	441,5	163,5	428,8	435,8

Observando as curvas de degradação obtidas para os vários ensaios, é possível verificar que as amostras de cores diferentes não se comportam exatamente da mesma maneira. A parte amarela da palhinha inicia a degradação a uma temperatura superior à parte branca e à palhinha inteira. Para além disso, é de notar que a parte branca da palhinha não apresenta resíduo, contrariamente ao que acontece com a parte amarela, razão pela qual a palhinha inteira também apresenta resíduo.

Assim, visto que as duas cores se comportam de maneira diferente aquando da degradação, o que pode influenciar o comportamento da palhinha, foi realizado um ensaio com a palhinha toda, cortada horizontalmente, de forma a garantir que a amostra utilizada continha a mesma proporção das duas cores e não consistia em pedaços cortados aleatoriamente. Este ensaio foi realizado utilizando uma amostra de palhinha não tratada.

Os pedaços de palhinha utilizados neste ensaio encontram-se na Figura 36. Na Figura 37 encontram-se as curvas obtidas para o ensaio referido acima.



Figura 36 Pedaços de palhinha utilizados no ensaio com a mesma proporção das duas cores

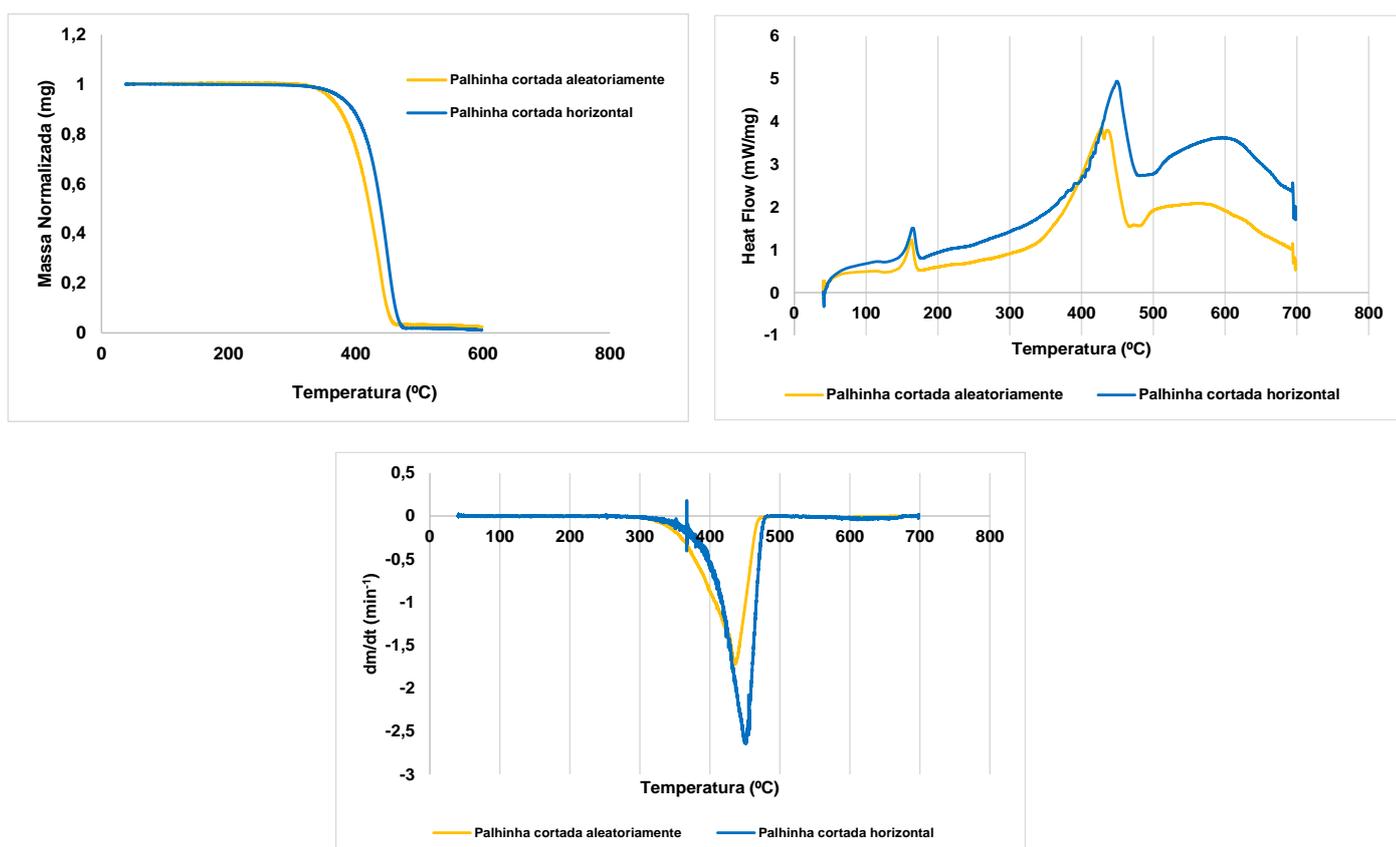


Figura 37 Comparação entre as curvas de TG, DSC e DTG obtidas para a amostra de palhinha não tratada cortada aleatoriamente e horizontalmente

Na Tabela 12 estão representados os valores obtidos para as temperaturas associadas à degradação das duas amostras.

É possível verificar que as amostras cortadas aleatoriamente começam a degradar mais cedo que as amostras de palhinha cortada na horizontal. Isto pode dever-se ao facto de, quando as palhinhas são cortadas aleatoriamente, não é possível ter uma noção exata da distribuição das duas cores na amostra, pelo que a mesma poderia conter uma quantidade muito superior de branco relativamente a amarelo. Tal como observado na Tabela 12, a parte branca da palhinha começa a degradar a uma temperatura mais baixa, pelo que faria sentido que a amostra contendo os pedaços cortados aleatoriamente também começasse a degradar a uma temperatura mais baixa.

Tabela 12 Valores de  $T_{onset}$ ,  $T_{fusão}$  e  $T_{máx}$  obtidos para os ensaios com as palhinhas cortadas aleatoriamente e horizontalmente

Amostra	DTG		DSC		
	$T_{onset}$ (°C)	$T_{máx}$ (°C)	$T_{fusão}$ (°C)	$T_{máx1}$ (°C)	$T_{máx2}$ (°C)
Palhinha cortada aleatoriamente	381,2	441,5	163,5	428,8	435,8
Palhinha cortada horizontal	418,2	449,2	163,8	446,8	-

Tendo em conta que se pretendia simular a degradação de plásticos provenientes de ambientes marinhos, as palhinhas foram sujeitas a um pré-tratamento em água salgada a três temperaturas diferentes. Este pré-tratamento teve a duração de 6h e foi efetuado a 40°C, 60°C e 80°C. Após o pré-tratamento as palhinhas foram retiradas da água, cortadas em pedaços mais pequenos e analisadas no TG/DSC.

Foi também realizado um ensaio em que as palhinhas pré-tratadas em água salgada a 80°C foram lavadas antes de serem colocadas no aparelho. Na Figura 38 e Figura 40 encontram-se as curvas obtidas para cada um dos ensaios.

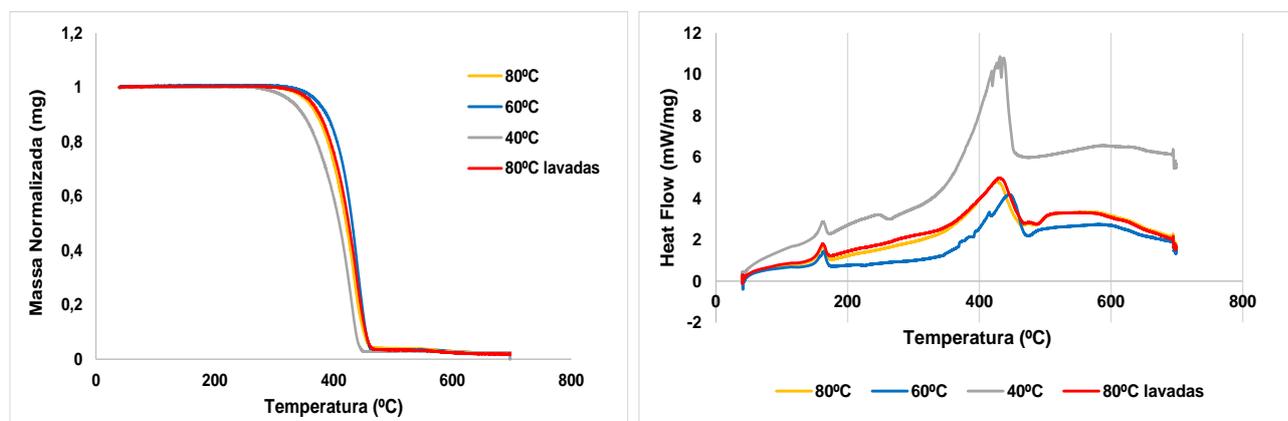


Figura 38 Comparação entre as curvas de degradação e de fluxo de calor obtidas para as amostras pré-tratadas em água salgada a diferentes temperaturas

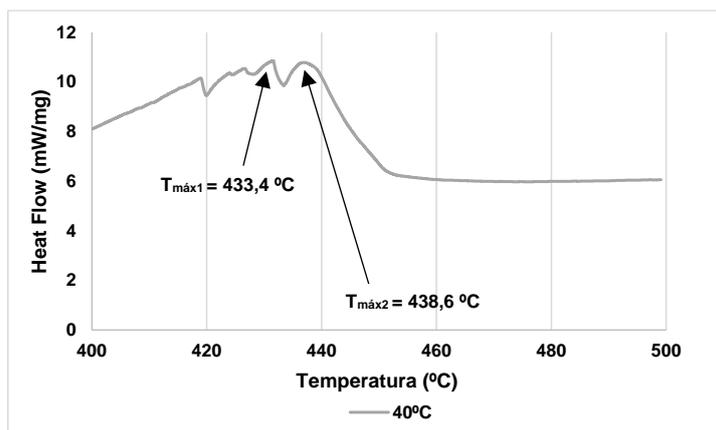


Figura 39 Representação das temperaturas máximas de degradação obtidas na curva de DSC para a amostra pré-tratada em água salgada a 40°C

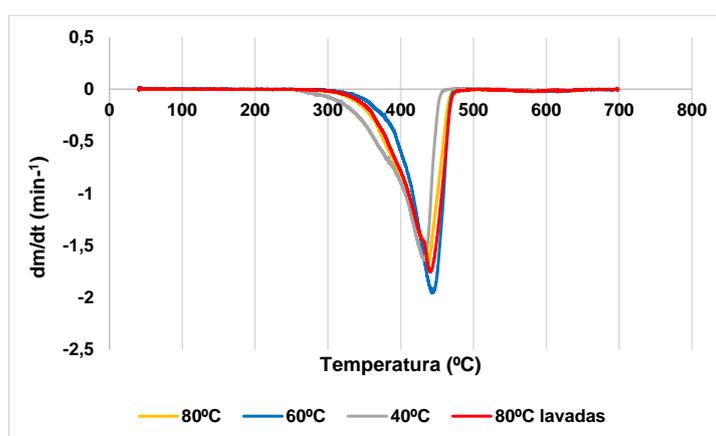


Figura 40 Comparação entre as curvas de DTG obtidas para as amostras pré-tratadas em água salgada a diferentes temperaturas

Na Tabela 13 apresentam-se os valores de  $T_{onset}$ ,  $T_{máx}$  e  $T_{fusão}$  obtidos para as amostras pré-tratadas em água salgada a diferentes temperaturas.

Tabela 13 Valores de  $T_{onset}$ ,  $T_{máx}$  e  $T_{fusão}$  para as amostras pré-tratadas em água salgada a diferentes temperaturas

Amostra	DTG		DSC		
	$T_{onset}$ (°C)	$T_{máx}$ (°C)	$T_{fusão}$ (°C)	$T_{máx1}$ (°C)	$T_{máx2}$ (°C)
Palhinha pré-tratada a 80°C com sal	398,4	436,2	162,3	427,5	-
Palhinha pré-tratada a 60°C com sal	410,9	442,6	163,2	445,2	-
Palhinha pré-tratada a 40°C com sal	389,7	434,4	162,1	433,4	438,6
Palhinha pré-tratada a 80°C com sal e lavada	401,8	440,6	162,2	429,8	-

Observando os valores de temperatura de início de degradação obtidos para cada um dos ensaios é possível verificar que não existe uma consistência, nem uma relação direta entre a temperatura de pré-tratamento e a  $T_{onset}$ , uma vez que a temperatura de início de degradação aumenta quando se reduz a temperatura de pré-tratamento de 80°C para 60°C, mas volta a diminuir quando se desce para 40°C. No entanto, embora não se verifique nenhuma consistência é possível observar que estes ensaios apresentam temperaturas de início de degradação superiores à  $T_{onset}$  da amostra não tratada.

Tal como para as amostras não tratadas voltou-se a realizar um ensaio com as palhinhas cortadas horizontalmente, utilizando as palhinhas pré-tratadas em água salgada a 80°C.

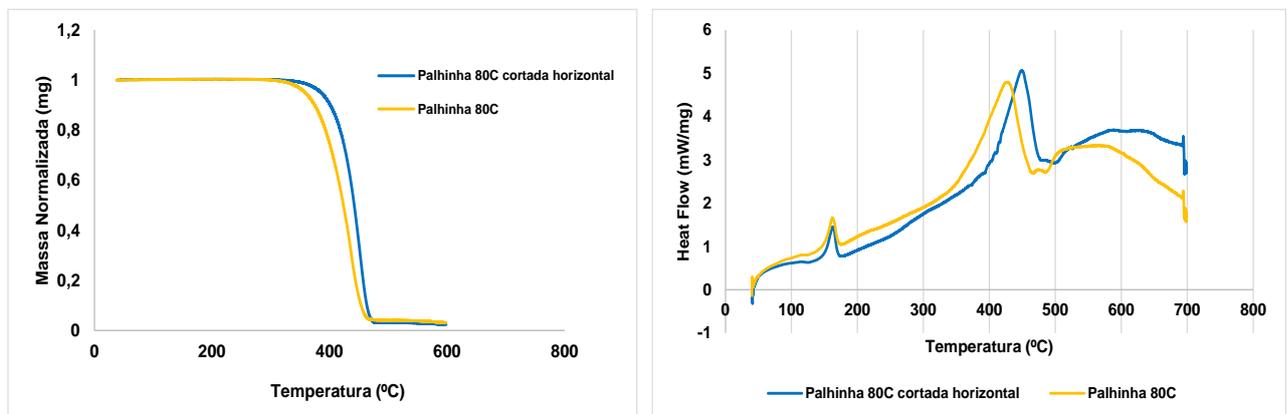


Figura 41 Comparação entre as curvas de degradação e de fluxo de calor obtidas para a amostra pré-tratada em água salgada a 80°C e cortada horizontalmente após pré-tratamento em água salgada a 80°C

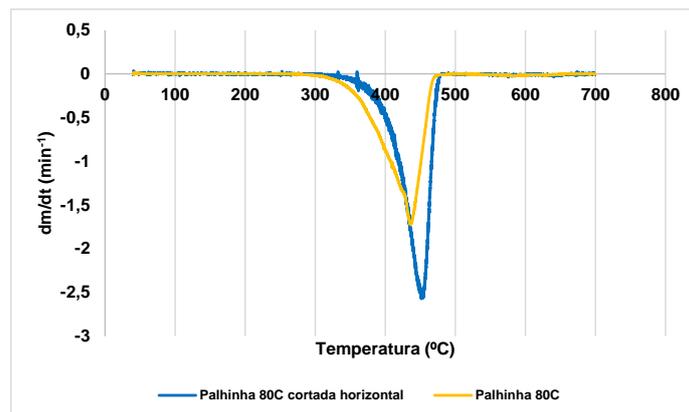


Figura 42 Comparação entre as curvas de DTG obtidas para a amostra pré-tratada em água salgada a 80°C e cortada horizontalmente após pré-tratamento em água salgada a 80°C

Tabela 14  $T_{onset}$ ,  $T_{m\acute{a}x}$  e  $T_{fusão}$  obtidas para as amostras pré-tratadas a 80°C cortadas aleatoriamente e horizontalmente

Amostra	DTG		DSC		
	$T_{onset}$ (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$T_{fusão}$ (°C)	$T_{m\acute{a}x1}$ (°C)	$T_{m\acute{a}x2}$ (°C)
<b>Palhinha 80°C cortada aleatoriamente</b>	398,4	436,2	162,3	427,5	-
<b>Palhinha 80°C cortada horizontal</b>	420,8	449,2	162,3	446,8	-

Mais uma vez verifica-se que as palhinhas cortadas de forma aleatória começam a degradar mais cedo que as palhinhas cortadas na horizontal, embora tenham sido sujeitas ao mesmo tratamento. No entanto, também é importante referir que as palhinhas foram sujeitas a pré-tratamento em água com sal a 80°C em junho, tendo os ensaios com as palhinhas cortadas aleatoriamente e na horizontal realizados em julho e outubro respetivamente.

Como termo de comparação com as amostras pré-tratadas em água salgada a diferentes temperaturas, foram realizados ensaios em que as amostras foram sujeitas a um pré-tratamento em água, a diferentes temperaturas, mas na ausência de sal. As diferentes temperaturas utilizadas neste pré-tratamento foram as mesmas do anterior, bem como a sua duração – 6h. Neste caso, os pedaços de palhinha foram, também, cortados aleatoriamente.

Na Figura 43 apresentam-se as curvas de degradação e de fluxo de calor obtidas para os ensaios realizados.

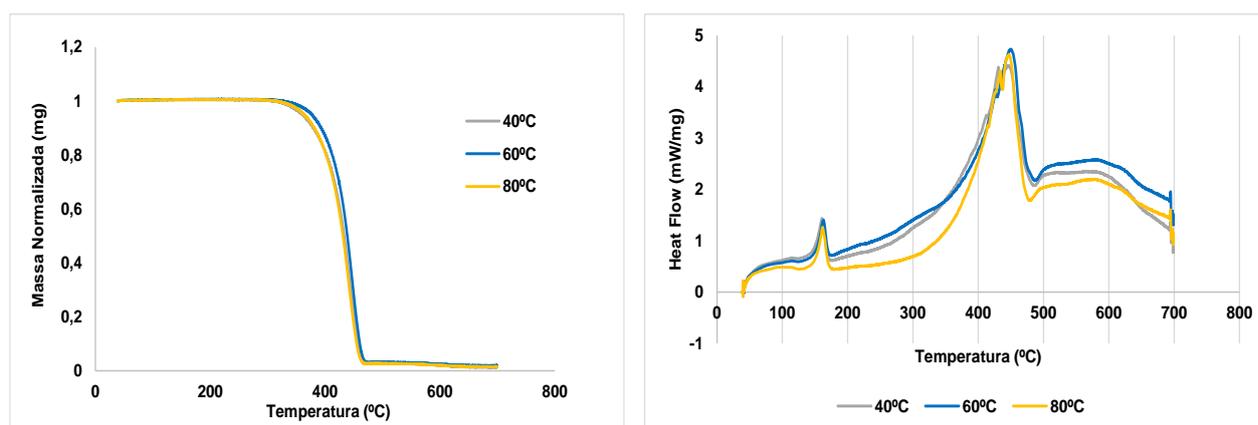


Figura 43 Comparação entre as curvas de degradação, fluxo de calor e DTG obtidas para os ensaios sujeitos a pré-tratamento a diferentes temperaturas

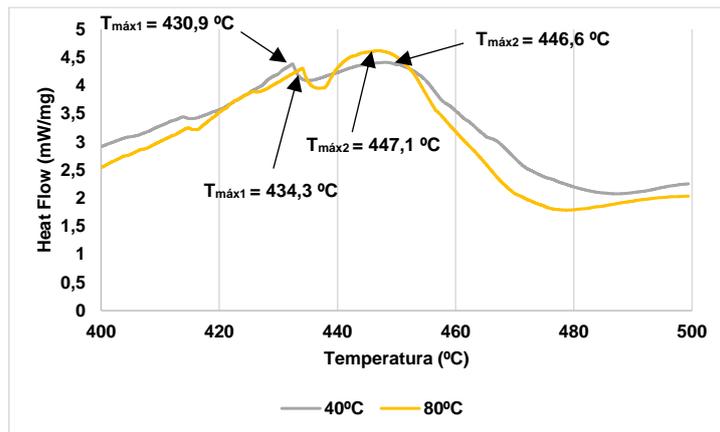


Figura 44 Representação das temperaturas máximas de degradação obtidas para as amostras pré-tratadas a 80°C e 40°C

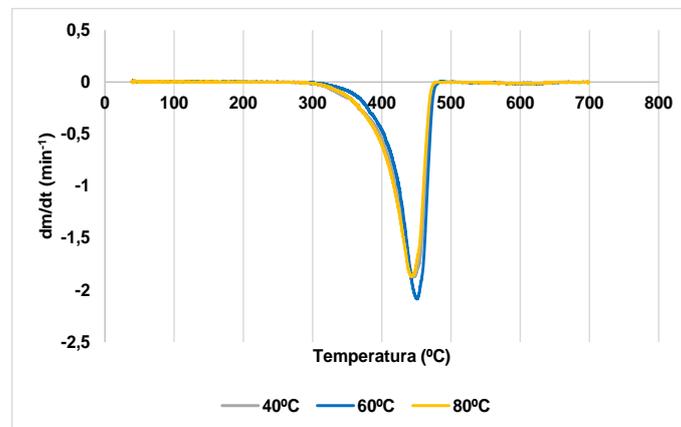


Figura 45 Comparação das curvas de DTG obtidas para as amostras pré-tratadas a diferentes temperaturas

Na Tabela 15 apresentam-se os valores de temperatura obtidos para cada um dos ensaios realizados com as amostras pré-tratadas a várias temperaturas.

Tabela 15 Valores de  $T_{onset}$ ,  $T_{máx}$  e  $T_{fusão}$  para as amostras de palhinha pré-tratadas a diferentes temperaturas

Amostra	DTG		DSC		
	$T_{onset}$ (°C)	$T_{máx}$ (°C)	$T_{fusão}$ (°C)	$T_{máx1}$ (°C)	$T_{máx2}$ (°C)
Palhinha pré-tratada 80°C	408,5	442,6	161,7	434,3	447,1
Palhinha pré-tratada 60°C	418,6	450,8	163,1	450,0	-
Palhinha pré-tratada 40°C	410,8	447,4	160,8	430,9	446,6

As palhinhas pré-tratadas a 80°C e 40°C apresentam dois picos de degradação, enquanto as palhinhas pré-tratadas a 60°C apresentam apenas um pico. Os dois picos são evidentes na curva de fluxo de calor, contrariamente ao que acontece na curva DTG.

No entanto, embora não se verifique nenhuma consistência é possível observar que estes ensaios apresentam uma  $T_{onset}$  superior aos ensaios que continham as amostras pré-tratadas em água com sal.

Comparando os valores obtidos para as amostras sujeitas a pré-tratamento com aqueles que haviam sido observados para a palhinha não tratada verifica-se que o tratamento realizado retarda a degradação do plástico, pois as temperaturas de início de degradação são mais elevadas neste caso – a amostra de palhinha não tratada começa a degradar aos 381,2°C, enquanto que para as amostras sujeitas a pré-tratamento o valor mais baixo obtido para a temperatura de início de degradação é 389,7°C e ocorre para a amostra pré-tratada a 40°C em água salgada. Isto acontece porque a exposição dos materiais às condições ambientais, neste caso ao calor, conduz à perda dos plastificantes e aditivos da matriz do mesmo, dificultando a sua decomposição [59].

#### 4.1.2 Reprodutibilidade

Foram realizados testes de reprodutibilidade, nos quais foram testadas amostras de PP proveniente das palhinhas de plástico nas mesmas condições. Estes testes foram aplicados a amostras em duas condições específicas:

1. Amostras não tratadas;
2. Amostras sujeitas a pré-tratamento em água com sal a 80°C

Relativamente às amostras não tratadas foram realizados 8 ensaios, entre março e julho. As amostras pré-tratadas em água e sal a 80°C foram sujeitas a 5 ensaios entre março e junho. A Tabela 16 resume os ensaios realizados e a data de realização dos mesmos.

*Tabela 16 Resumo dos ensaios de reprodutibilidade realizados*

	<b>Ensaio</b>	<b>Pré-tratamento</b>	<b>Análise</b>	<b>Designação</b>
<b>Amostra não tratada</b>	Palhinhas (março)	-	3/03	Teste 1
	Palhinhas (22 junho)	-	22/06	Teste 2
	Palhinhas (25 junho)	-	25/06	Teste 3
	Palhinhas (13 julho 1)	-	13/07	Teste 4
	Palhinhas (13 julho 2)	-	13/07	Teste 5
	Palhinhas (13 julho 3)	-	13/07	Teste 6
	Palhinhas (14 julho 1)	-	14/07	Teste 7

	Palhinhas (14 julho 2)	-	14/07	Teste 8
Amostra pré-tratada com água e sal	Palhinhas + H <sub>2</sub> O 80°C + sal (março)	5/03	6/03	Teste 9
	Palhinhas + H <sub>2</sub> O 80°C + sal	5/03	1/06	Teste 10
	Palhinhas + H <sub>2</sub> O 80°C + sal (junho)	23/06	24/06	Teste 11
	Palhinhas + H <sub>2</sub> O 80°C + sal	23/06	21/07	Teste 12
	Palhinhas + H <sub>2</sub> O 80°C + sal	23/06	21/07	Teste 13
	Palhinhas + H <sub>2</sub> O 80°C + sal	23/06	21/07	Teste 14

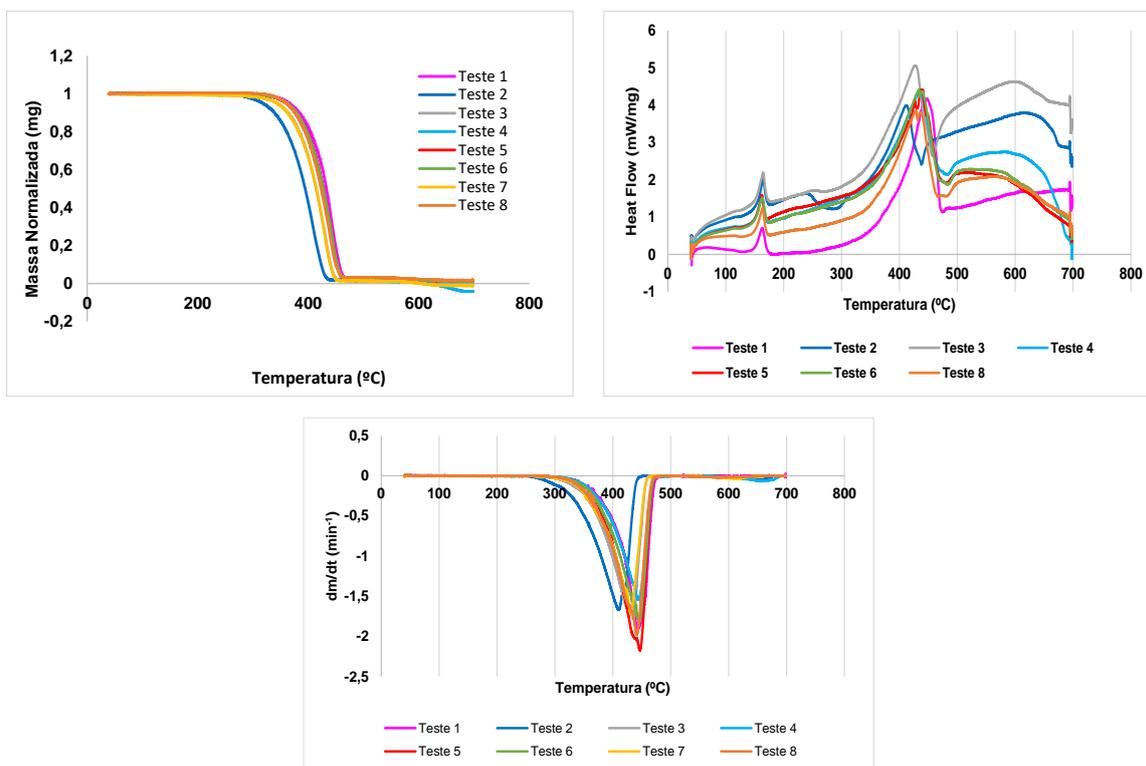


Figura 46 Comparação das curvas de degradação, fluxo de calor e DTG obtidas para os ensaios de reprodutibilidade para os Testes 1 a 8

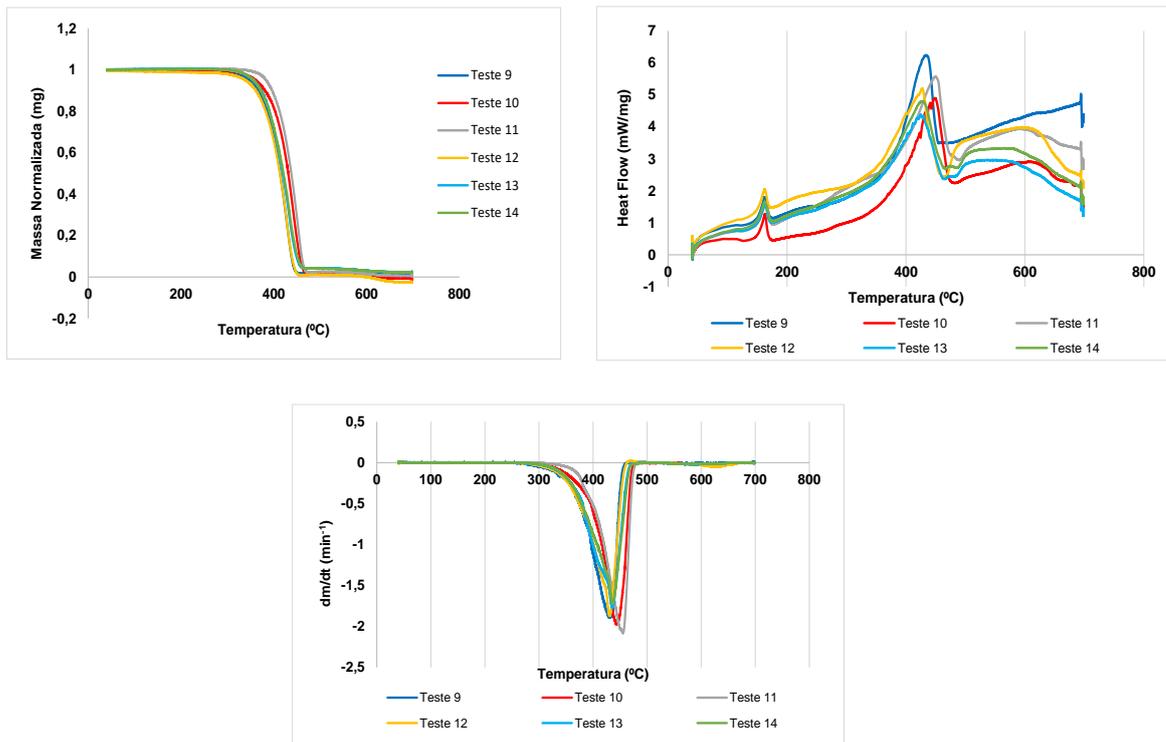


Figura 47 Comparação das curvas de degradação, fluxo de calor e DTG obtidas para os ensaios de reprodutibilidade para os Testes 9 a 14

Todos os ensaios de reprodutibilidade foram realizados para amostras cortadas aleatoriamente. Desta forma, a falta de reprodutibilidade observada nas figuras acima pode ser explicada pelas diferenças de comportamento observadas para a parte branca a amarela da palhinha, uma vez que o facto dos pedaços utilizados não apresentarem a mesma proporção das duas cores constitui uma fonte de variabilidade.

#### 4.1.3 Combustão

Para melhor compreender o comportamento das amostras quando sujeitas a degradação térmica, foram realizados ensaios nas mesmas condições de alguns dos ensaios anteriores, mas desta vez, sob uma atmosfera de ar reconstruído em vez de nitrogénio.

Assim, foram realizados ensaios utilizando amostras contendo apenas a parte branca e amarela da palhinha e pedaços de palhinha cortados aleatoriamente. Na Figura 48 estão representadas as curvas obtidas para cada um dos ensaios.

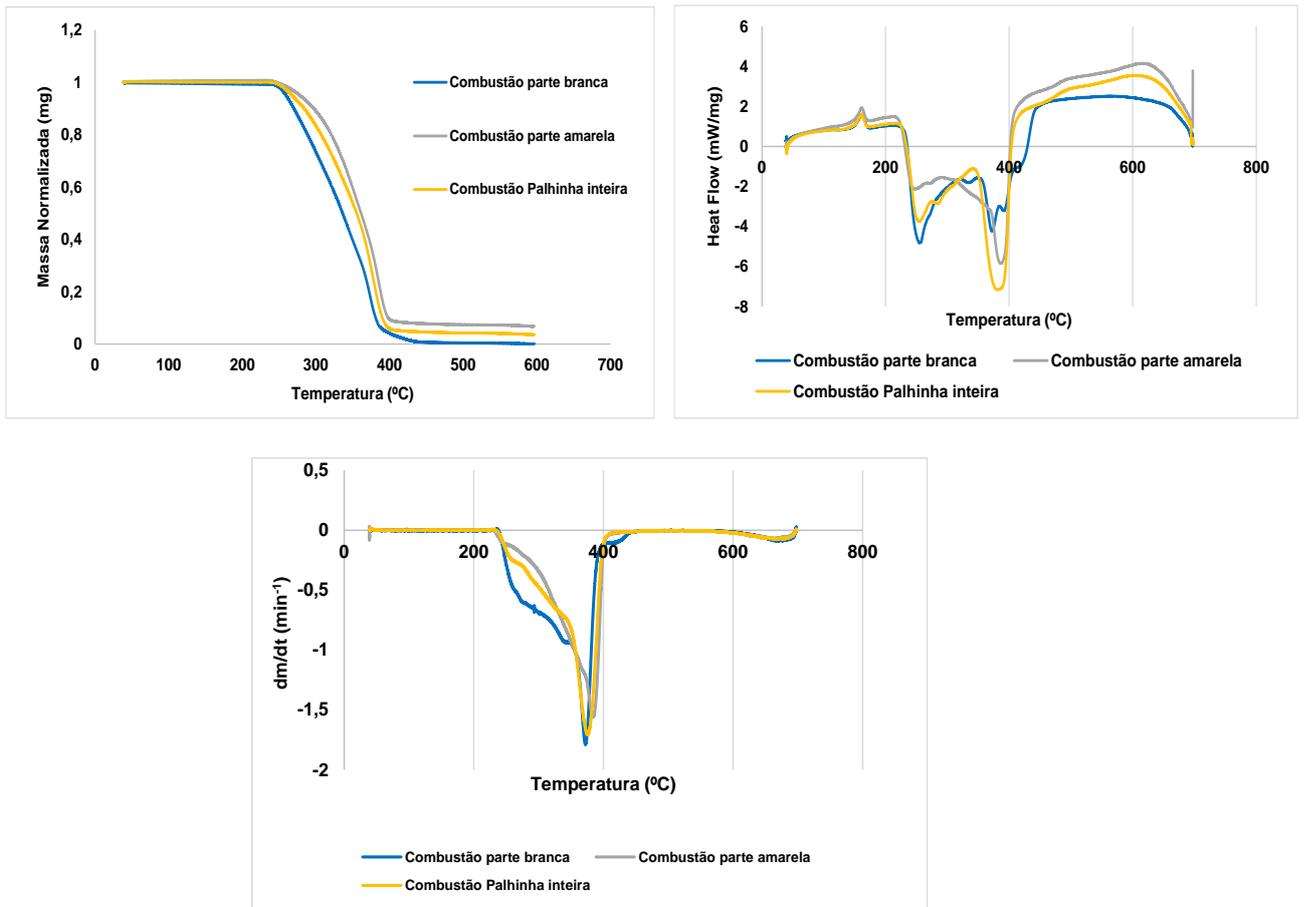


Figura 48 Comparação das curvas de TG, DSC e DTG obtidas para a combustão da palhinha não tratada e de cada uma das cores separadamente

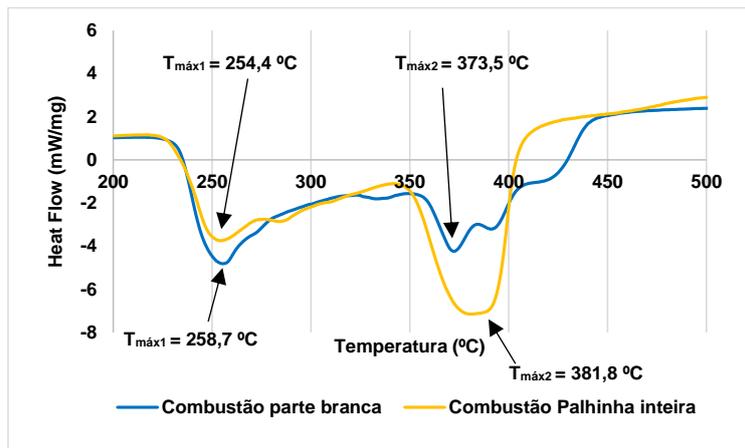


Figura 49 Representação das temperaturas máximas de degradação obtidas para a combustão da amostra de palhinha não tratada e da amostra contendo apenas branco

Tabela 17 Valores de  $T_{onset}$ ,  $T_{fusão}$  e  $T_{máx}$  obtidos para os ensaios sujeitos a combustão

Amostra	DTG		DSC		
	$T_{onset}$ (°C)	$T_{máx}$ (°C)	$T_{fusão}$ (°C)	$T_{máx1}$ (°C)	$T_{máx2}$ (°C)
Parte Branca	326,2	373,5	164,5	258,7	373,5
Parte amarela	340,5	385,3	162,4	387,6	-
Palhinha inteira	335,3	375,4	161,1	254,4	381,8

Uma vez mais verifica-se que as duas cores apresentam comportamento diferente e que, mesmo no caso de se tratar de combustão em vez de pirólise, a parte branca da palhinha começa a degradar antes da amarela.

Depois de se compararem os resultados para cada uma das cores e com os valores de temperatura obtidos para a palhinha inteira, procedeu-se à comparação destes ensaios com os que foram realizados nas mesmas condições, mas sob uma atmosfera de  $N_2$ .

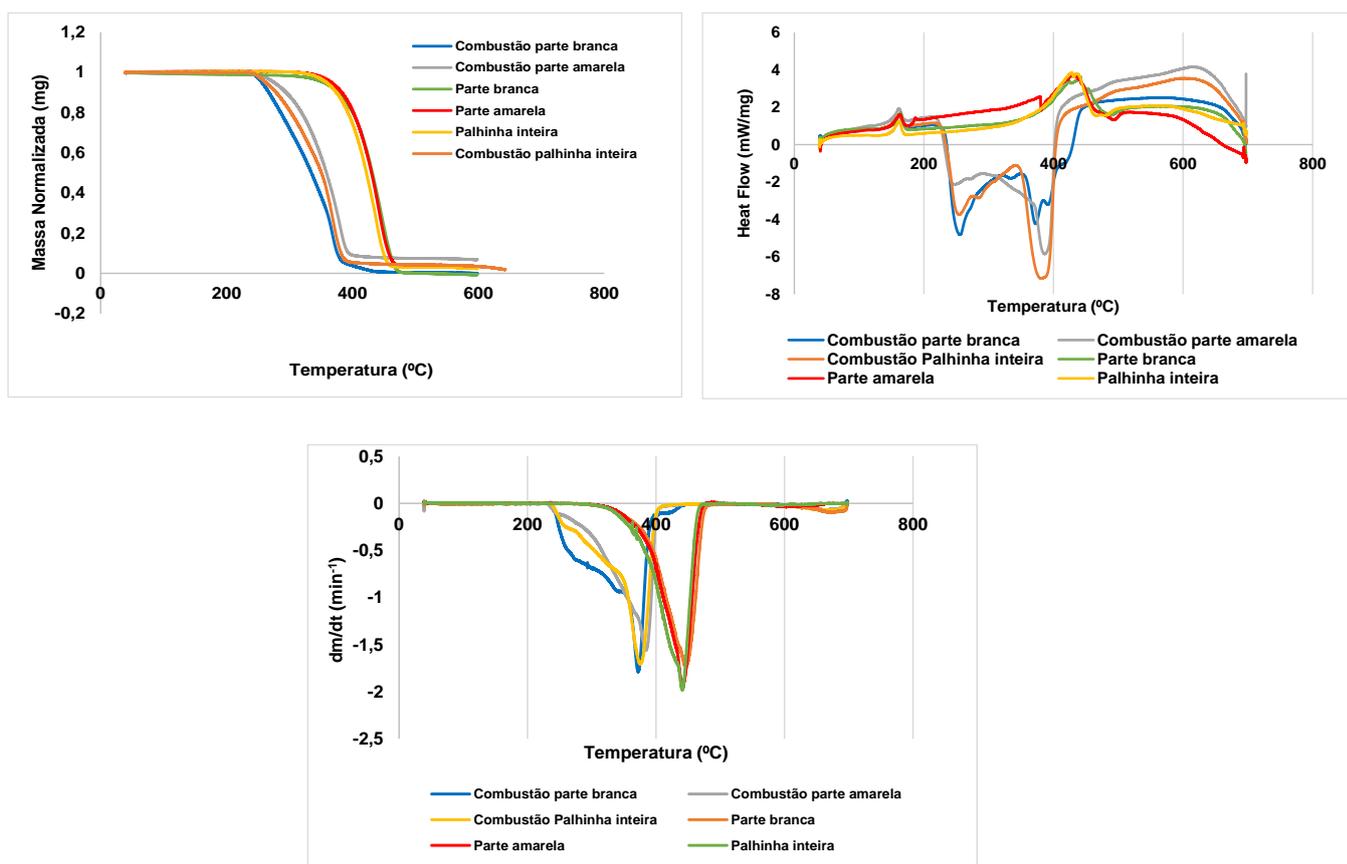


Figura 50 Comparação das curvas de degradação, fluxo de calor e DTG obtidas para as amostras sujeitas a pirólise e combustão

A observação das figuras revela que as amostras apresentam um comportamento bastante distinto na degradação sob N<sub>2</sub> ou sob ar. Para além disso, verifica-se que quando a degradação ocorre numa atmosfera de ar (combustão), a degradação dos materiais inicia-se a temperaturas mais baixas.

Estudos realizados por outros autores comprovam os resultados obtidos. *Lomakin et al.* [49] estudaram a combustão de PP Puro tendo obtido valores de T<sub>máx</sub> bastante próximos daqueles que foram obtidos para a palhinha de plástico. Na Tabela 18 encontram-se os valores de T<sub>onset</sub>, T<sub>máx</sub> e T<sub>fusão</sub> obtidos para cada um dos ensaios realizados.

Tabela 18 Comparação dos valores de T<sub>onset</sub>, T<sub>fusão</sub> e T<sub>máx</sub> obtidos para os ensaios de combustão e pirólise considerando a palhinha toda e cada uma das cores separadamente

Amostra	DTG		DSC		
	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	T <sub>fusão</sub> (°C)	T <sub>máx1</sub> (°C)	T <sub>máx2</sub> (°C)
Combustão parte branca	326,2	373,5	164,5	258,7	373,5
Combustão parte amarela	340,5	385,3	162,4	387,6	-
Combustão palhinha inteira	335,3	375,4	161,1	254,4	381,8
Pirólise parte branca	392,4	447,2	164,5	424,5	440,0
Pirólise parte amarela	406,6	442,0	162,8	428,5	434,4
Pirólise palhinha inteira	381,2	441,5	163,5	428,8	435,8

## 4.2 Modelo Cinético

A decomposição do PP utilizando os dados do TG/DSC foi analisada com recurso a um modelo cinético.

A taxa de reação pode ser descrita pela Equação 3, onde k corresponde à constante cinética dependente da temperatura, n é a ordem de reação e W diz respeito à fração da amostra no momento t. Importa ainda referir ao longo do presente trabalho considerou-se que a ordem de reação era 1.

$$\frac{dW}{dt} = -kW^n \quad (3)$$

A constante cinética, k, é descrita pela Lei de Arrhenius, Equação 4, onde k<sub>0</sub> é o fator pré-exponencial (s<sup>-1</sup>), E<sub>a</sub> representa a energia de ativação (J/mol), R é a constante dos gases perfeitos (J/(molK)) e T a temperatura (K).

$$k = k_0 e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (4)$$

Para o cálculo da fração da amostra foi utilizado o Método de Euler. O modelo foi ajustado à curva experimental de degradação da massa. Os parâmetros do modelo foram estimados recorrendo a um procedimento de mínimos quadrados, utilizando a soma dos quadrados dos resíduos sobre a fração como função objetivo a ser minimizada. A Equação 5 representa a função objetivo utilizada.

$$F.O. = \sum_{\text{todos os pontos}} (\text{Fração}_{\text{experimental}} - \text{Fração}_{\text{modelo}})^2 \quad (5)$$

O modelo foi otimizado recorrendo à ferramenta Solver do Microsoft Office Excel<sup>®</sup>.

#### 4.2.1 Modelo considerando 2 pseudocomponentes

A análise termogravimétrica realizada anteriormente revelou, em alguns ensaios, a existência de dois picos de degradação. Por este motivo, numa primeira fase a aplicação do modelo cinético ao PP Puro teve em consideração a existência de dois pseudocomponentes na amostra.

Na Figura 51 apresentam-se as curvas de TG e DTG obtidas para o ajuste efetuado.

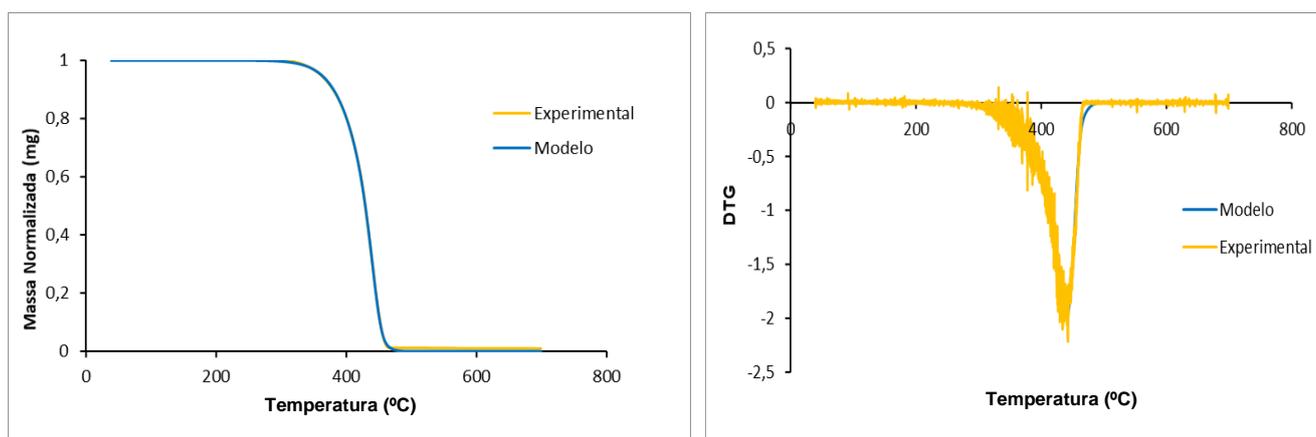


Figura 51 Dados experimentais e dados obtidos por aplicação do modelo para o PP Puro: curva de TG (à esquerda) e DTG (à direita)

A análise das curvas representadas acima mostra um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, o que leva a concluir que este modelo poderá descrever corretamente a degradação térmica do PP Puro e, para além disso, que o mesmo possui dois pseudocomponentes.

Desta forma, procedeu-se ao cálculo dos parâmetros cinéticos obtidos para o referido ajuste, seguindo as equações descritas anteriormente, os quais se encontram presentes na tabela abaixo.

Tabela 19 Parâmetros cinéticos obtidos para a amostra de PP Puro considerando dois pseudocomponentes

Amostra	Energia ativação (kJ/mol)		k (s <sup>-1</sup> )		Fração		Soma erro quadrado
	PP1	PP2	PP1	PP2	PP1	PP2	
PP Puro	353	125	$2,12 \times 10^{-2}$	$1,62 \times 10^{-1}$	0,45	0,55	198,4

Visto que considerando dois pseudocomponentes era conseguido um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, aplicou-se o modelo cinético considerado às outras amostras, sendo os ajustes obtidos apresentados na Figura 52 e Figura 53 .

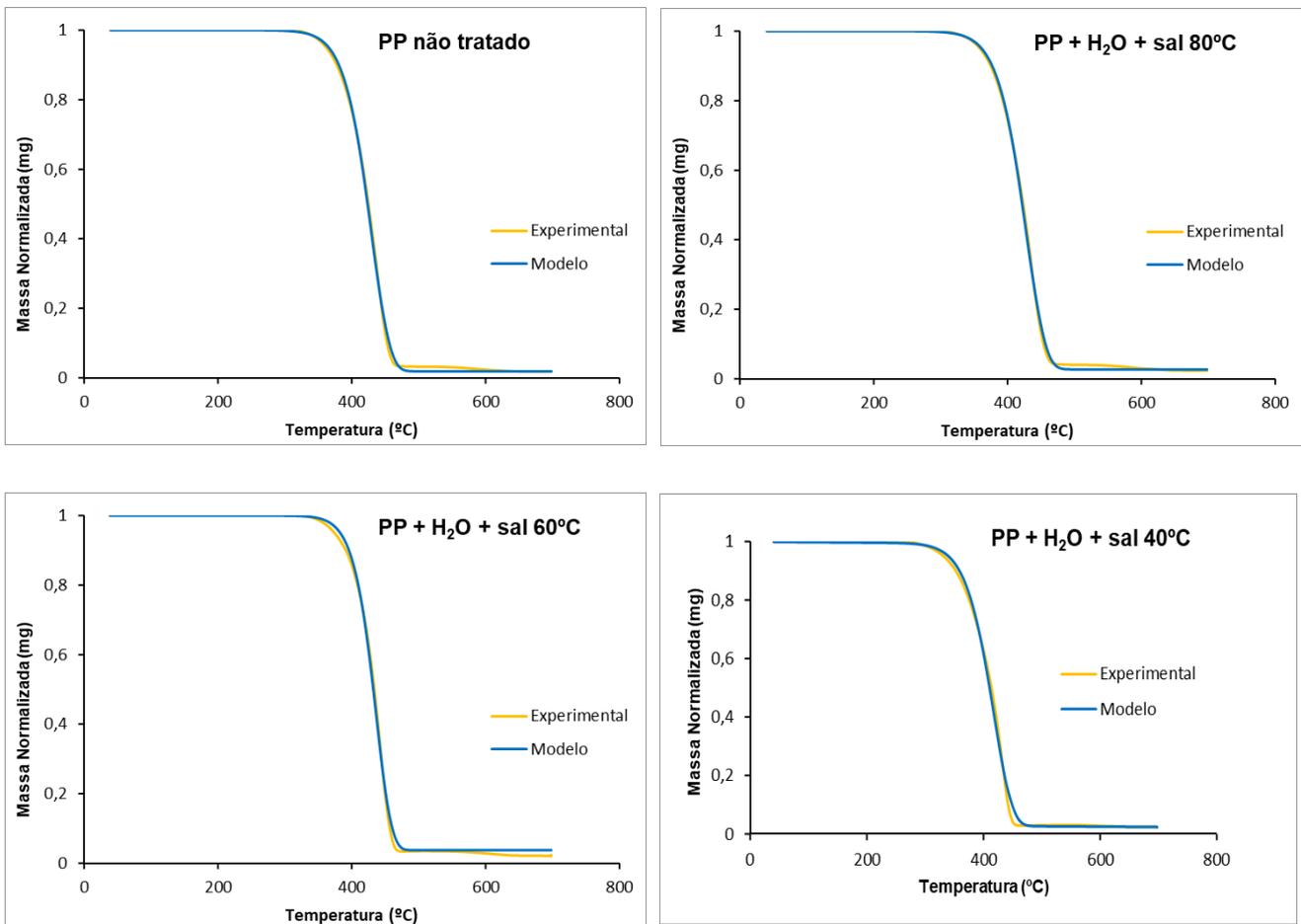


Figura 52 Dados experimentais e dados obtidos por aplicação do modelo aos ensaios de PP não tratado amostras pré-tratadas em água salgada a diferentes temperaturas: curva de TG

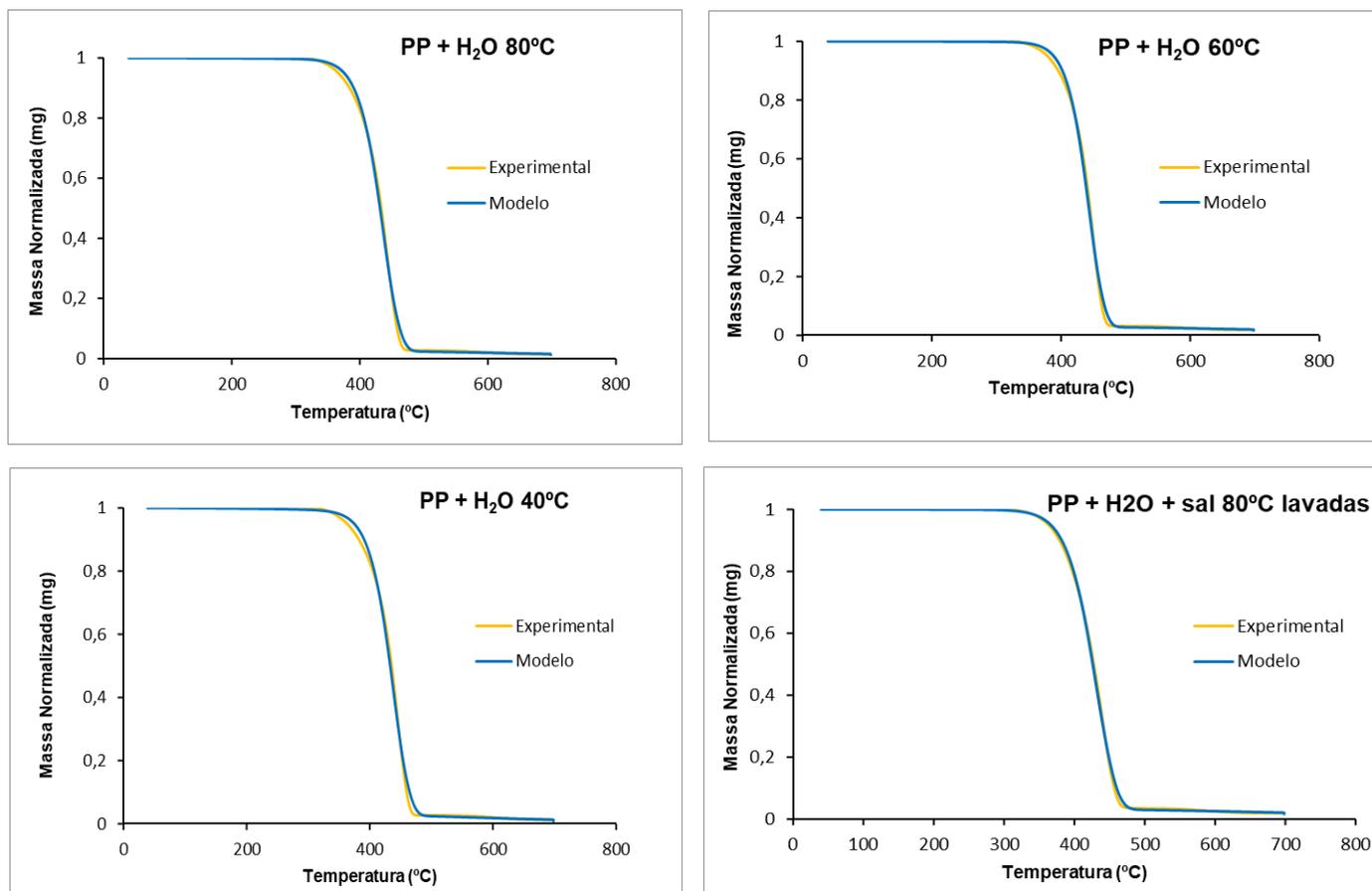


Figura 53 Dados experimentais e dados obtidos por aplicação do modelo aos ensaios de amostras pré-tratadas em água a diferentes temperaturas e em água salgada a 80°C e lavadas: curva de TG

Observando as curvas de TG obtidas para as amostras representadas acima verifica-se que o modelo representa um bom ajuste aos dados experimentais em quase toda a curva exceto na parte final em que a existência de resíduo nas amostras estudadas se evidencia relativamente ao modelo. Assim, de forma a averiguar se o modelo considerando dois pseudocomponentes era plausível de ser aplicado a estas amostras, calcularam-se os parâmetros cinéticos correspondentes.

Tabela 20 Parâmetros cinéticos obtidos para as amostras considerando o ajuste a dois pseudocomponentes

Amostra	Energia ativação (kJ/mol)		k (s <sup>-1</sup> )		Fração		Soma erro quadrado
	PP1	PP2	PP1	PP2	PP1	PP2	
PP não tratado	27,1	156	$5,71 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-1}$	0,03	0,97	207,4
PP + H <sub>2</sub> O + sal 80°C	23,5	148	$6,85 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-1}$	0,04	0,96	129,6

PP + H <sub>2</sub> O + sal 60°C	23,1	190	$7,78 \times 10^{-2}$	$6,56 \times 10^{-3}$	0,04	0,96	231,6
PP + H <sub>2</sub> O + sal 40°C	0,37	123	$4,54 \times 10^{-3}$	$1,93 \times 10^{-1}$	0,03	0,97	470,4
PP + H <sub>2</sub> O 80°C	15,4	168	$1,12 \times 10^{-2}$	$8,43 \times 10^{-2}$	0,03	0,97	338,5
PP + H <sub>2</sub> O 60°C	17,5	192	$7,72 \times 10^{-3}$	$5,45 \times 10^{-2}$	0,03	0,97	353,2
PP + H <sub>2</sub> O 40°C	13,9	167	$1,76 \times 10^{-2}$	$7,87 \times 10^{-2}$	0,04	0,96	473,7
PP + H <sub>2</sub> O + sal 80°C lavadas	23,0	152	$1,10 \times 10^{-2}$	$1,17 \times 10^{-1}$	0,03	0,97	157,2

A partir da análise dos valores obtidos para as frações de cada um dos pseudocomponentes é de notar que um deles tem uma presença muito mais expressiva que o outro, em todos os ensaios, independentemente do tratamento a que a amostra tenha sido sujeita.

Assim, considerou-se a possibilidade de o PP presente nas palhinhas de plástico comuns ser composto apenas por um pseudocomponente + resíduo em vez de dois pseudocomponentes. Esta hipótese também pode ser confirmada pela verificação da existência de resíduo no final das curvas de degradação das amostras. Para além disso, a análise termogravimétrica revelou, para a maioria dos ensaios, apenas um pico de degradação, o que reforça a hipótese de o PP presente nas palhinhas ser composto apenas por um pseudocomponente.

#### 4.2.2 Modelo considerando 1 pseudocomponente

Procedeu-se então à aplicação do modelo cinético ao PP Puro tendo em consideração a existência de apenas um pseudocomponente na amostra.

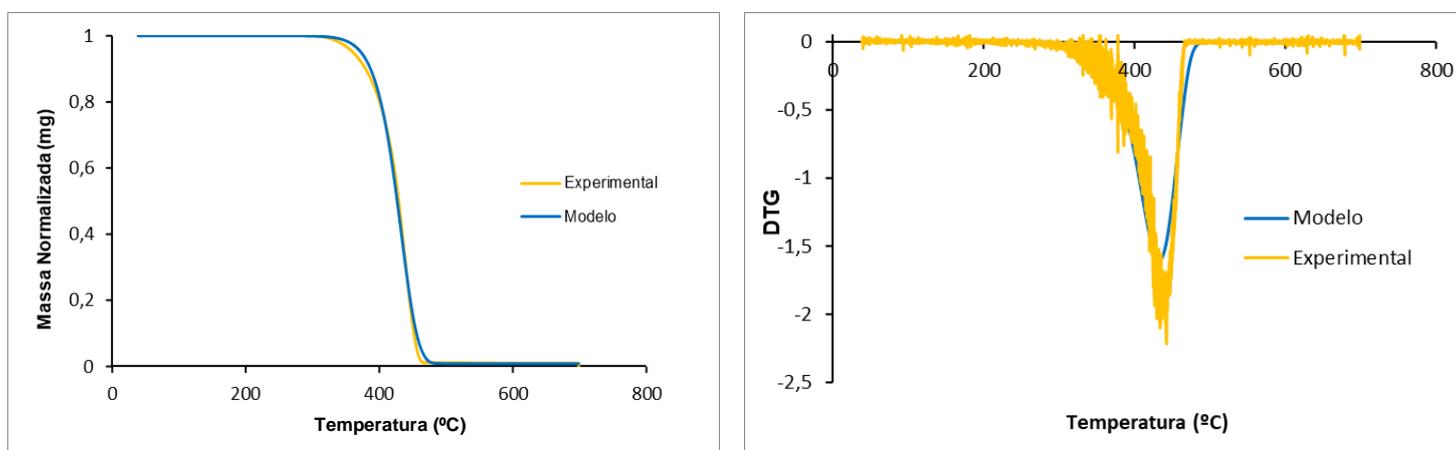


Figura 54 Dados experimentais e dados obtidos por aplicação do modelo para o PP Puro considerando apenas um pseudocomponente: curva TG (à esquerda) e curva DTG (à direita)

Tal como anteriormente calcularam-se os parâmetros cinéticos, os quais se evidenciam na Tabela 21.

Tabela 21 Parâmetros cinéticos obtidos para o PP Puro considerando 1 pseudocomponente

Amostra	Energia ativação (kJ/mol)	k (s <sup>-1</sup> )	Fração	Soma erro quadrado
	PP1	PP1	PP1	
PP Puro	168	1,03 x 10 <sup>-1</sup>	0,99	413,8

Comparativamente ao ajuste realizado para o PP Puro considerando dois pseudocomponentes, este apresenta uma soma de erro quadrado superior e um pior ajuste. Para além disso, é importante ter em conta que o PP Puro apresentava uma fração bastante equilibrada dos dois pseudocomponentes, contrariamente ao que acontecia com as amostras de palhinha (ver Tabela 19 e Tabela 20).

Desta forma, não se pode descartar a hipótese de que o PP Puro e as palhinhas não apresentem a mesma composição, pelo que se aplicou o modelo considerando apenas um componente às amostras apresentadas no ponto 4.2.1.

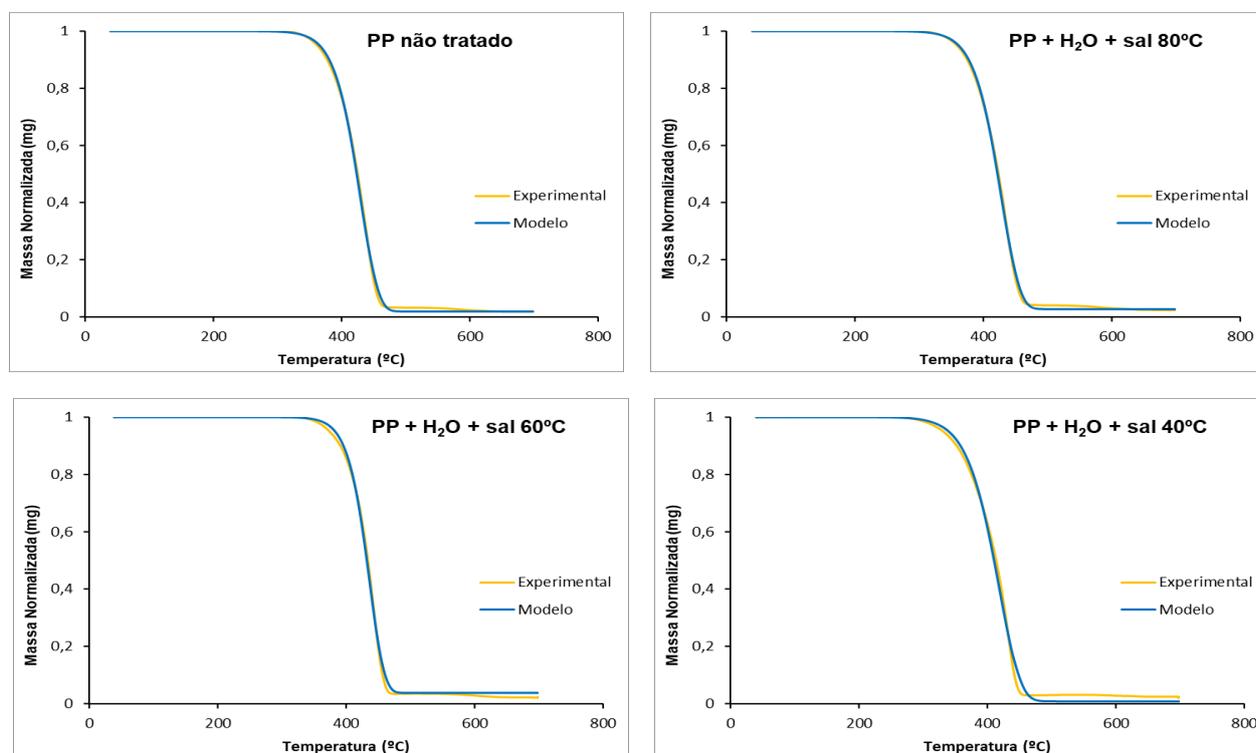


Figura 55 Dados experimentais e obtidos por aplicação do modelo aos ensaios com as amostras de PP não tratado, amostras pré-tratadas em água e sal a diferentes temperaturas e amostras tratadas em água a 80°C e 60°C, considerando um pseudocomponente: curva de TG

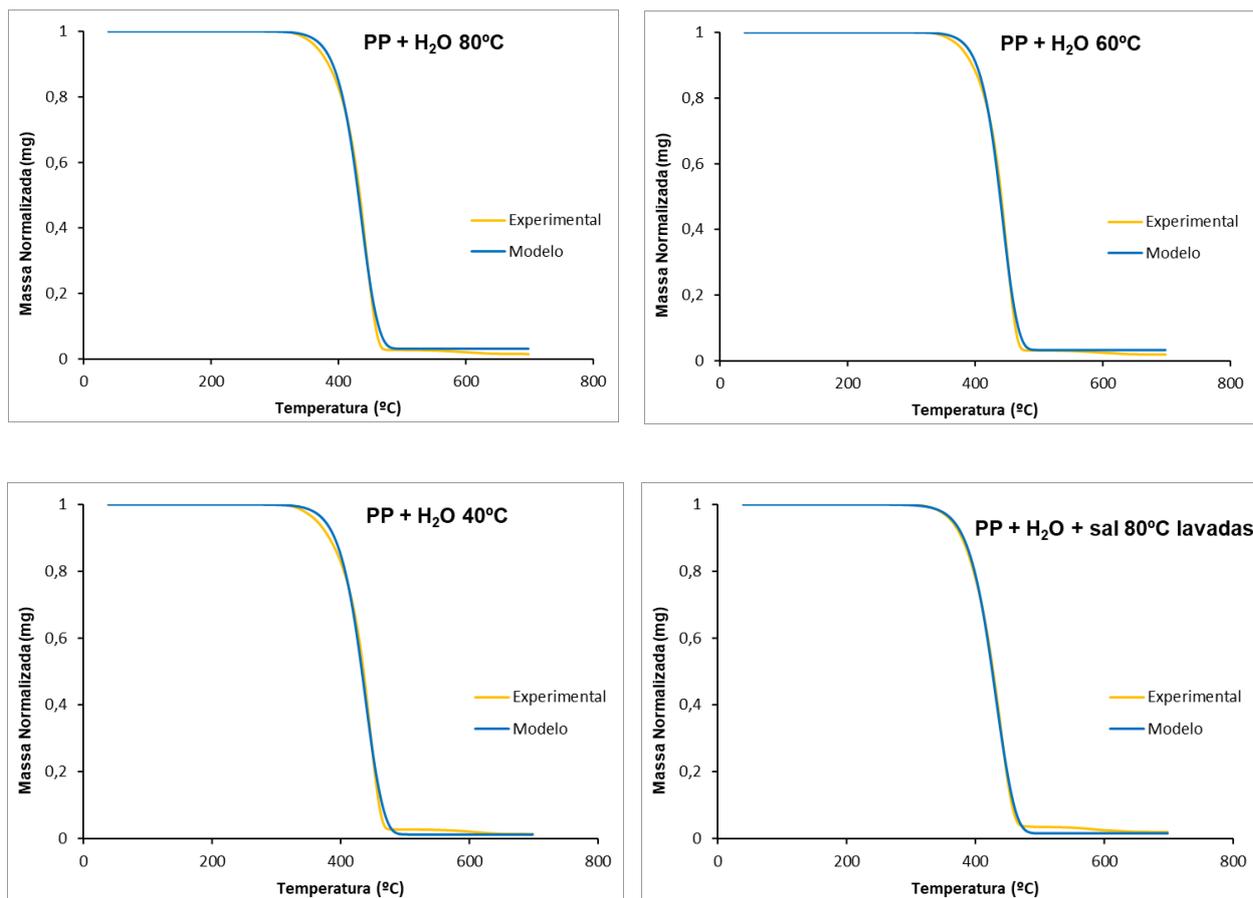


Figura 56 Dados experimentais e obtidos por aplicação do modelo aos ensaios com as amostras pré-tratadas em água a diferentes temperaturas e pré-tratadas em água salgada a 80°C e lavadas, considerando um pseudocomponente: curva de TG

A observação das figuras sugere um ajuste bastante razoável do modelo aos dados experimentais. Assim, procedeu-se ao cálculo dos parâmetros cinéticos para este ajuste, os quais se apresentam na Tabela 22.

Tabela 22 Parâmetros Cinéticos obtidos para os ensaios considerando apenas um pseudocomponente

Amostra	Energia ativação (kJ/mol)	k (s <sup>-1</sup> )	Fração	Soma erro quadrado
	PP1	PP1	PP1	
PP não tratado	153	1,21 x 10 <sup>-1</sup>	0,98	259,0
PP + H <sub>2</sub> O + sal 80°C	145	1,30 x 10 <sup>-1</sup>	0,97	174,0
PP + H <sub>2</sub> O + sal 60°C	190	7,91 x 10 <sup>-2</sup>	0,96	473,1
PP + H <sub>2</sub> O + sal 40°C	118	1,84 x 10 <sup>-1</sup>	0,99	903,8
PP + H <sub>2</sub> O 80°C	167	8,64 x 10 <sup>-2</sup>	0,97	630,8
PP + H <sub>2</sub> O 60°C	191	5,56 x 10 <sup>-2</sup>	0,97	547,4
PP + H <sub>2</sub> O 40°C	159	8,01 x 10 <sup>-2</sup>	0,99	552,4

<b>PP + H<sub>2</sub>O + sal 80°C lavadas</b>	148	1,09 x 10 <sup>-1</sup>	0,99	308,4
---	-----	-------------------------	------	-------

Atendendo às diferenças observadas nas curvas de degradação das amostras realizadas com a parte só branca ou só amarela da palhinha, bem como a influência da cor na degradação do PP utilizado aplicou-se também o modelo cinético a esses ensaios, considerando novamente a presença de apenas um pseudocomponente.

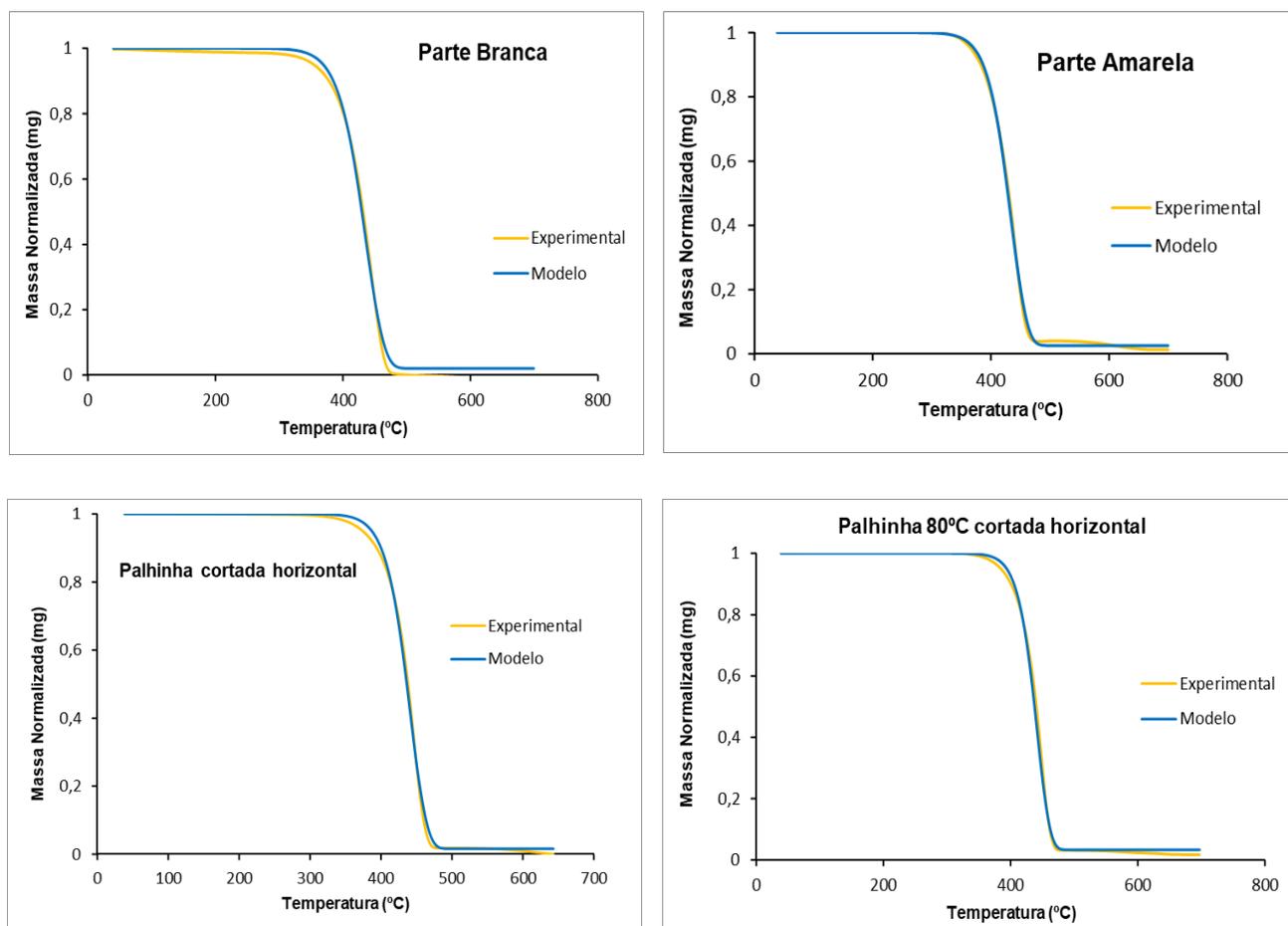


Figura 57 Dados experimentais e obtidos por aplicação do modelo aos ensaios com as amostras de cada uma das cores e as amostras cortadas horizontalmente, considerando apenas um pseudocomponente: curva de TG

Tal como tinha sido observado na Análise Termogravimétrica realizada, as duas cores apresentam comportamento diferente e conseqüentemente um ajuste diferente ao modelo. Verifica-se, também, que a degradação da parte amarela da palhinha é mais bem descrita pelo modelo aplicado que a parte branca.

Tabela 23 Parâmetros cinéticos obtidos para os ensaios tendo em conta a influência da cor e considerando apenas um pseudocomponente

Amostra	Energia ativação (kJ/mol)	k (s <sup>-1</sup> )	Fração	Soma erro quadrado
	PP1	PP1	PP1	
Parte branca	149	9,52 x 10 <sup>-2</sup>	0,98	950,2
Parte amarela	160	9,87 x 10 <sup>-2</sup>	0,97	380,9
Palhinha cortada horizontal	191	6,17 x 10 <sup>-2</sup>	0,98	515,7
Palhinha 80°C cortada horizontal	220	5,16 x 10 <sup>-2</sup>	0,97	503,5

Analisando os resultados obtidos para os parâmetros cinéticos, observa-se que a energia de ativação associada à parte amarela da palhinha apresenta um valor superior àquele que está associado à parte branca. Estes resultados vão ao encontro do que se tinha verificado na análise termogravimétrica. De facto, como a parte branca inicia a degradação primeiro, significa que precisa de menos energia para que esse processo ocorra, pelo que a energia de ativação apresentará um valor mais baixo.

Importa ainda ter em atenção a hipótese assumida aquando da Análise Termogravimétrica, a qual defendia que as amostras sujeitas a um tratamento prévio necessitam de uma temperatura mais elevada para iniciar a degradação. Comparando os valores de energia de ativação obtidos para a palhinha não tratada cortada horizontalmente e a palhinha sujeita a pré-tratamento em água salgada e também ela cortada horizontalmente, verifica-se que a segunda apresenta um valor de energia de ativação superior ao da primeira, o que vai ao encontro dos resultados obtidos na Análise Termogravimétrica.

Assim, considerando os dois ajustes efetuados observa-se, no modelo considerando dois pseudocomponentes, que um dos dois pseudocomponentes considerados é residual, pelo que o modelo considerando um pseudocomponente é aquele que melhor se ajusta às palhinhas de plástico. Estes resultados estão de acordo com os da Análise Termogravimétrica que revelaram a existência de um pico de degradação para a maioria dos ensaios realizados.

Desta forma, a degradação térmica do polipropileno presente nas palhinhas de plástico comuns pode ser descrita pelo seguinte modelo cinético:

Tabela 24 Modelo cinético associado à degradação do PP das palhinhas de plástico comuns

Reação	Equação
$C_1 \rightarrow \text{produto} + \text{resíduo}$	$\frac{dW_{c1}}{dt} = -k e^{\frac{-Ea}{RT}} W_{c1}^{n1}$ $W_t = W_{c1} + W_{\text{resíduo}}$ $\frac{dW_t}{dt} = \frac{dW_{c1}}{dt}$

## 5. Conclusões e Perspetivas Futuras

O presente capítulo apresenta as principais conclusões retiradas dos resultados obtidos ao longo do trabalho. Para além disso, inclui algumas sugestões para um futuro trabalho de pesquisa que permita aprofundar os conhecimentos acerca do tema principal abordado na dissertação.

Os principais objetivos da realização deste trabalho prendiam-se com o estudo da pirólise térmica como processo de reciclagem de resíduos provenientes de embalagens de plástico recolhidas em ambiente marinho e obtenção dos parâmetros cinéticos associados ao referido processo de degradação.

Os resultados mostraram que a degradação das amostras sujeitas a pré-tratamento em água e sal a três temperaturas diferentes (amostras que pretendiam recriar os resíduos de plásticos sujeitas às condições ambientais) apresentam apenas um pico de degradação, tal como se verifica para a amostra de polipropileno puro analisado. No entanto, verifica-se uma exceção relativamente ao ensaio realizado com as amostras de plástico pré-tratadas em água salgada a 40°C, a qual apresenta dois picos de degradação na curva do fluxo de calor. Comparando as temperaturas máximas de degradação obtidas para o PP puro e para as palhinhas sujeitas a pré-tratamento em água e sal observa-se que estas são ligeiramente mais elevadas no primeiro caso, uma vez que para o polipropileno puro a temperatura máxima de degradação é 448,2°C, enquanto para as amostras sujeitas a pré-tratamento se obtiveram os valores de 427°C e 445°C, para o pré-tratamento a 80°C e 60°C, respetivamente. Relativamente às temperaturas de início de degradação verificou-se que as amostras sujeitas a pré-tratamento iniciam a degradação a uma temperatura ligeiramente superior à amostra não tratada.

Analisou-se também a influência da cor na degradação das amostras, visto que as palhinhas utilizadas eram de plástico branco pintado com corante amarelo. Assim, foi possível verificar que a degradação das amostras contendo só branco ou só amarelo não decorria da mesma forma e, que a degradação da palhinha inteira (amostras contendo ambas as cores), apresentava temperaturas de degradação máximas inferiores às temperaturas de cada uma das cores em separado. As temperaturas máximas de degradação obtidas na curva DTG foram 447,2°C 442,0°C e 441,5°C para a parte branca, parte amarela e palhinha inteira respetivamente. Obtiveram-se, para as amostras coloridas, dois picos de degradação, tal como se verificou para a amostra não tratada de palhinha inteira. Esta variação relativamente às amostras sujeitas a pré-tratamento em água e sal, que apresentava apenas um pico de degradação tal como o PP puro, mostra que o facto de a palhinha ter uma risca pintada com corante amarelo, provoca variação nas características do plástico, variação essa que se torna menos evidente quando os plásticos são sujeitos a água salgada e temperaturas elevadas antes de serem degradados.

Os ensaios sujeitos a degradação na presença de ar (combustão) evidenciaram, na curva de fluxo de calor, dois picos de degradação e temperaturas de degradação mais baixas que as obtidas para a pirólise. Contudo, estes ensaios foram realizados apenas para as amostras não tratadas, pelo

que nada se pode concluir acerca do comportamento de plásticos pré-tratados quando sujeitos a combustão.

Relativamente ao estudo cinético realizado, foram considerados dois tipos de ajuste diferentes – dois pseudocomponentes e um pseudocomponente + resíduo – uma vez que, para alguns ensaios se verificaram dois picos de degradação. Comparando os resultados obtidos para cada um dos ajustes, observou-se que o modelo que melhor descreve a degradação do polipropileno proveniente das palhinhas de plástico é aquele que considera apenas a existência de um pseudocomponente + resíduo. Estas conclusões baseiam-se no facto de, quando se considera a existência de dois pseudocomponentes, um deles apresenta uma fração residual, pelo que não faria sentido considerá-lo como um pseudocomponente, mas sim como resíduo.

Os parâmetros cinéticos obtidos, revelaram o facto de as amostras terem sido sujeitas a um pré-tratamento não tem uma influência direta na energia de ativação, visto que se obteve para o PP não tratado uma energia de ativação de 153 kJ/mol, para a amostra pré-tratada em água e sal a 80°C um valor de 145 kJ/mol, ou seja, inferior ao anterior e, para a amostra pré-tratada em água e sal a 60°C um valor de 190 kJ/mol, ou seja, superior ao primeiro.

Em suma, os resultados obtidos mostraram que o facto de as palhinhas terem sido sujeitas a pré-tratamento antes de serem degradadas não apresenta grande influência no comportamento das mesmas ao longo da degradação, pelo que os plásticos recolhidos em ambiente marinho são passíveis de ser tratados da mesma forma que os que não estão expostos às condições ambientais.

O trabalho realizado nesta dissertação pode ser complementado através de diversos estudos futuros. Assim, poderá ser estudada a degradação térmica de plásticos efetivamente recolhidos em ambiente marinho, a qual não foi possível devido à pandemia. Seria interessante comparar a degradação destes plásticos, com amostras de polipropileno não tratado, mas também com as amostras sujeitas ao pré-tratamento realizado neste trabalho, de forma a verificar a proximidade entre o pré-tratamento realizado e as alterações que a exposição aos elementos provoca no plástico. Este trabalho apresentou apenas resultados para a pirólise térmica do polipropileno, contudo o comportamento dos plásticos na presença de um catalisador seria também uma via de estudo possível. Para além disto, poderia também aplicar-se este mesmo estudo, mas a polipropileno proveniente de outro tipo de embalagens de plástico.

## 6. Referências

- [1] S. Wong, N. Ngadi, T. Abdullah e I. Inuwa, "Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, pp. 1167-1180, 2015.
- [2] Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) / Consultic Marketing & Industrierberatung GmbH;, "Plastics - The Facts 2019," 2019.
- [3] K. L. Law, "Plastics in the Marine Environment," *Annual Review of the Marine Science*, vol. 9, pp. 205-229, 2017.
- [4] M. Solis e S. Silveira, "Technologies for chemical recycling of household plastics," *Waste Management*, vol. 105, pp. 128-138, 2020.
- [5] J. Aguado, D. Serrano e J. Escola, "Fuels from Plastic Waste by Thermal and Catalytic Processes: A Review," vol. 47, American Chemical Society, 2008, pp. 7982-7992.
- [6] J. Scheirs e W. Kaminsky, *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Plastic Waste: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, J. Wiley & Sons, 2006.
- [7] "Plastics Europe - Association of Plastics Manufacturers," [Online]. Available: <https://www.plasticseurope.org/en/about-plastics/what-are-plastics>. [Acedido em 23 Maio 2020].
- [8] G. Koerner e R. Koerner, "Polymeric Geomembrane Components in Landfill Liners," em *Solid Waste Landfilling*, pp. 313-341.
- [9] "Machine Design," [Online]. Available: <https://www.machinedesign.com/community/article/21837192/whats-the-difference-between-polypropylene-types>. [Acedido em 29 Maio 2020].
- [10] "Omnexus - The material selection platform," [Online]. Available: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polypropylene-pp-plastic>. [Acedido em 29 Maio 2020].
- [11] K. Ozkan e S. Ergin, "A new classification scheme of plastic wastes based upon recycling labels," *Waste Management*, vol. 35, pp. 29-35, 2015.
- [12] R. Geyer, J. Jambeck e K. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Science Advances*, n° 3, pp. 1-5, 19 July 2017.
- [13] P. Singh e V. Sharma, "Integrated Plastic Waste Management: Environmental and Improved Health Approaches," *Procedia Environmental Sciences*, vol. 35, pp. 692-700, 2016.

- [14] "National Geographic," [Online]. Available: <https://www.nationalgeographic.com/>. [Acedido em 23 Maio 2020].
- [15] S. Tulashie, E. Boadu e S. Dapaah, "Plastic waste to fuel via pyrolysis: A key way to solving the severe plastic waste problem in Ghana," *Thermal Science and Engineering Progress*, vol. 11, pp. 417-424, 2019.
- [16] G. Faraca e T. Astrup, "Plastic waste from recycling centres: Characterisation and evaluation of plastic recyclability," *Waste Management*, vol. 95, pp. 388-398, 2019.
- [17] K. Ragaert, L. Delva e K. Geem, "Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste," *Waste Management*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>, 2017.
- [18] A. Akinola, I. Adeyemi e F. Adeyinka, "A Proposal for the Management of Plastic Packaging Waste," *Journal of Environmental Science Toxicology and Food Technology*, vol. 8, pp. 71-78, 2014.
- [19] Environment Agency, National Packaging Waste Database (NPWD), "Plastic Packaging - Frequently Asked Questions," 2020.
- [20] "BASF," [Online]. Available: <https://www.basf.com/global/en/who-we-are/sustainability/we-drive-sustainable-solutions/circular-economy/mass-balance-approach/chemcycling.html>. [Acedido em 2 Junho 2020].
- [21] "Plastics Recyclers Europe," [Online]. Available: <https://www.plasticsrecyclers.eu/chemical-recycling>. [Acedido em 3 Junho 2020].
- [22] K. Rajendran, R. Lin, D. Wall e J. Murphy, "Influential Aspects in Waste Management Practices," pp. 65-79, 2019.
- [23] H. Jouhara, D. Ahmad, I. v. d. Boogaert, E. Katsou, S. Simons e N. Spencer, "Pyrolysis of domestic based feedstock at temperatures up to 300°C," *Thermal Science and Engineering Progress*, vol. 5, pp. 117-143, 2018.
- [24] M. e. a. Qureshi, "Pyrolysis of plastic waste: opportunities and challenges," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104804>, 2020.
- [25] "OMV Group," [Online]. Available: <https://www.omv.com/en/blog/reoil-getting-crude-oil-back-out-of-plastic>. [Acedido em 10 Junho 2020].
- [26] J. Aguado e D. Serrano, "Feedstock Recycling of Plastic Wastes," The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.

- [27] K. H. Lee, "Thermal and Catalytic Degradation of waste HDPE," em *Feedstock recycling and Pyrolysis of waste plastics*, J. Wiley & Sons, 2006, p. 130.
- [28] R. Ouellette e J. D. Rawn, "Introduction to Organic Reaction Mechanisms," em *Organic Chemistry Structure, Mechanism, Synthesis*, 2018, pp. 51-86.
- [29] R. K. Singh, B. Ruj, A. K. Sadhukhan e P. Gupta, "Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 1: Effect of temperature, product optimization, and degradation mechanism," *Journal of Environmental Management*, vol. 239, pp. 395-406, 2019.
- [30] H.-W. Wong e L. J. Broadbelt, "Tertiary Resource Recovery from Waste Polymers via Pyrolysis: Neat and Binary Mixture Reactions of Polypropylene and Polystyrene," vol. 40, American Chemical Society, 2001, pp. 4716-4723.
- [31] A. Marongiu, T. Faravelli e E. Ranzi, "Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of vinyl polymers," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 78, pp. 343-362, 2007.
- [32] T. Swift, H. Rose-Glowacki, M. Moore e E. Sanchez, "Economic Impact of Plastics-to-Oil Facilities in the US," 2014.
- [33] A. Adrados, I. d. Marco, B. M. Caballero, A. López, M. F. Laresgoiti e A. Torres, "Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste," *Waste Management*, vol. 32, pp. 826-832, 2012.
- [34] I. Ahmad, M. I. Khan, H. Khan, M. Ishaq, R. Tariq, K. Gul e W. Ahmad, "Pyrolysis Study of Polypropylene in to Premium Oil Products," *International Journal of Green Energy*, DOI:10.1080/15435075.2014.880146, 2014.
- [35] M. Gambiroza-Jukic e R. Cunko, "Kinetics of thermal degradation of polypropylene fibres," pp. 258-260, 1992.
- [36] R. P. Lattimer, "Pyrolysis field ionization mass spectrometry of polyolefins," *Journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 31, pp. 203-225, 1995.
- [37] "NETZSCH," [Online]. Available: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/br/produtos-solucoes/termogravimetria-calorimetria-exploratoria-diferencial-simultaneas/>. [Acedido em 17 12 2020].
- [38] "Instituto Pedro Nunes - LED&MAT Meios e Serviços," [Online]. Available: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/2>. [Acedido em 17 12 2020].
- [39] PerkinElmer, "Thermogravimetric Analysis (TGA)," 2010.

- [40] "Análises Térmicas - Como interpretar curvas de TGA e DSC," [Online]. Available: <http://www.analisestermicas.com.br/como-interpretar-curvas-de-tga-e-dsc/>. [Acedido em 23 Maio 2020].
- [41] J. H. Chan e S. T. Balke, "The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 57, pp. 135-149, 1997.
- [42] A. Aboulkas, K. El harfi e A. El Bouadili, "Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms," *Energy*, vol. 51, pp. 1363-1369, 2010.
- [43] I. de Marco, B. M. Caballero, M. A. Cabrero, M. F. Laresgoiti, A. Torres e M. J. Chomón, "Recycling of automobile shredder residues by means of pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 79, pp. 403-408, 2007.
- [44] I. de Marco, B. M. Caballero, A. López, M. F. Laresgoiti, A. Torres e M. J. Chomón, "Pyrolysis of the rejects of a waste packaging separation and classification plant," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 85, pp. 384-391, 2009.
- [45] D. S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokonomos, A. A. Lappas e E. V. Antonakou, "Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, pp. 536-542, 2007.
- [46] N. K. Ciliz, E. Ekinci e C. E. Snape, "Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene," vol. 24, pp. 173-181, 2004.
- [47] G. Yan, X. Jing, H. Wen e S. Xiang, "Thermal Cracking of Virgin and Waste Plastics of PP and LDPE in a Semibatch Reactor under Atmospheric Pressure," pp. 2289-2299, 2015.
- [48] L. Wang e J. Sheng, "A Kinetic Study on the Thermal Degradation of Polypropylene/Attapulgite Nanocomposites," *Journal of Macromolecular Science*, vol. 45, pp. 1-11, 2006.
- [49] S. M. Lomakin, I. L. Dubnikova, S. M. Berezina e G. E. Zaikov, "Thermal Degradation and Combustion of a Polypropylene Nanocomposite Based on Organically Modified Layered Aluminosilicate," *Polymer Science*, Vols. %1 de %272-84, nº 1, p. 48, 2006.
- [50] A. Niemczyk, K. Dziubek e K. e. a. Czaja, "Thermal Stability and Flame Retardancy of Polypropylene Composites Containing Siloxane-Silsesquioxane," *Polymers*; doi:10.3390/polym10091019, vol. 10, pp. 2-16, 2018.
- [51] J. González, C. Albano, M. Ichazo, M. Hernández e R. Sciamanna, "Analysis of thermogravimetric data of blends of polyolefins with calcium carbonate treated with Lica 12," vol. 73, pp. 211-224, 2001.

- [52] A. Pratap, T. L. S. Rao, K. N. Lad e H. D. Dhurandhar, "Isoconversional vs. Model Fitting Methods," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 89, pp. 399-405, 2007.
- [53] P. E. Sánchez-Jiménez, L. A. Pérez-Maqueda, A. Perejón e J. M. Criado, "Limitations of model-fitting methods for kinetic analysis: Polystyrene thermal degradation," *Resources, Conservation and recycling*, vol. 74, pp. 75-81, 2013.
- [54] J. Yang, R. Miranda e C. Roy, "Using DTG curve fitting model to determine the apparent kinetic parameters of thermal decomposition of polymers," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 73, pp. 455-461, 2001.
- [55] H.-W. Cui, J.-T. Jiu, T. Sugahara e S. e. a. Nagao, "Using the Friedman method to study the thermal degradation kinetics of photonicallly cured electrically conductive adhesives," *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 2014.
- [56] M. Venkatesh, P. Ravi e S. P. Tewari, "Isoconversional Kinetic Analysis of Decomposition Nitroimidazoles: Friedman Method vs. Flynn-Wall-Ozawa Method," *The Journal of Physical Chemistry A*; DOI: 10.1021/jp407526r, 2013.
- [57] S. Vyazovkin, "Kissinger Method in Kinetics of Materials: Things to Beware and Be Aware of," 2020.
- [58] S. K. Shukla, D. Srivastava e K. Srivastava, "Synthesis, Spectral and Thermal Degradation Kinetics of the Epoxidized Resole Resin Derived from Cardanol," 2014.
- [59] S. M. Al-Salem, B. K. Sharma, A. R. Khan, J. C. Arnold e S. M. e. a. Alston, "Thermal Degradation Kinetics of Virgin Polypropylene (PP) and PP with Starch Blends Exposed to Natural Weathring," em *Industrial & Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, 2017.
- [60] A. Arkatkar, J. Arutchelvi, S. Bhaduri, P. V. Uppara e M. Doble, "Degradation of unpretreated and thermally pretreated polypropylene by soil consortia," *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 63, pp. 106-111, 2009.
- [61] N. Wanasekara, V. Chalivendra e P. Calvert, "Sub-micron scale mechanical properties of polypropylene fibers exposed to ultraviolet and thermal degradation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, pp. 432-437, 2011.
- [62] K. N. Fotopoulou e H. K. Karapanagioti, "Degradation of Various Plastics in the Environment," Springer International Publishing, 2017.
- [63] "National Oceanic and Atmospheric Administration," [Online]. Available: <https://www.noaa.gov/>. [Acedido em 5 Março 2020].

[64] C. Longo, M. Savaris, M. Zeni, R. Brandalise e A. M. Grisa, "Degradation Study of Polypropylene (PP) and Bioriented Polypropylene (BOPP) in the Environment," 2011.