



**Universidade de Lisboa**

**Instituto Superior Técnico**

**Modelação Cinética de Pirólise de Plásticos**

**Joana Raquel Antunes Paulino**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Química**

**Orientadora:** Professora Maria Amélia Nortadas Duarte de Almeida Lemos

**Orientador:** Professor Francisco Manuel da Silva Lemos

**Júri**

**Presidente:** Professor Sebastião Manuel Tavares da Silva Alves

**Orientador:** Professor Carlos Manuel Faria de Barros Henriques

**Vogal:** Professor Carlos Manuel Faria de Barros Henriques

**Setembro de 2020**

[Página deixada em branco]

*"We do not need magic to transform the world. We carry all the power we need inside ourselves already."*

-J. K. Rowling

[Página deixada em branco]

## Agradecimentos

Gostaria de começar por agradecer à professora Maria Amélia Lemos e ao professor Francisco Lemos por todo o apoio, ajuda e incentivo que me deram ao longo destes meses. Obrigada por terem acreditado em mim.

Aos meus colegas e amigos que a faculdade me deu porque mesmo passados estes anos todos sei que estão lá para mim. Um especial obrigado à Ana Portela e à Margarida Barros, que nestes últimos anos tanto me têm dado na cabeça para acabar o curso.

Aos meus fantásticos colegas de trabalho, sem eles os dias seriam muito mais cinzentos. Ao Rui por ter permitido as minhas ausências, e à Cristina e Susana que sempre estiveram lá para dar força.

Aos meus amigos de coração e à nossa estrelinha, um obrigado não chega para expressar a gratidão que sinto por vos ter na minha vida nos bons e nos maus momentos. Um grande obrigado à minha Marta, por tudo o que tem feito por mim e porque sem a ajuda dela nunca iria conseguir terminar a tempo.

Ao meu Bruno, que me tem aturado e apoiado como ninguém nestes últimos meses. Sem ele nada disto tinha sido possível. Amo-te.

Ao meu Pedro, que apesar de ainda não entender o que se passa, espero que um dia tenha orgulho na mãe galinha que tem.

À minha Alice, que é o pilar da minha vida.

E assim se termina um ciclo...

Obrigada a todos.

[Página deixada em branco]

## Resumo

A pirólise do polietileno de alta densidade é uma reação que já foi vastamente estudada e, apesar de se conhecer quais os produtos finais formados, o seu mecanismo reacional ainda não é completamente conhecido.

O objetivo deste trabalho é estudar qual o mecanismo reacional mais provável de ocorrer aquando da degradação térmica do HDPE. Com este objetivo, foram propostos sete modelos reacionais e apresentadas as equações de balanço de massa e fluxo de calor que mais se adequam ao sistema em estudo. Os dados experimentais foram obtidos através de ensaios com HDPE puro em condições dinâmicas de aquecimento até aos 600°C e sob atmosfera de azoto, permitindo assim obter as respetivas curvas TG e DSC.

Os resultados mostram que o mecanismo preferencial é o modelo M5. Neste modelo, o polímero degrada-se em voláteis, líquidos e ceras, existindo ainda duas reações secundárias em que a cera é degradada em voláteis e líquidos. É possível verificar que existem mais dois modelos prováveis de ocorrer, sendo eles os modelos M3 e M4.

**Palavras-chave:** Polietileno de alta densidade, Pirólise, Reciclagem química, Modelos cinéticos, Análise termogravimétrica, Calorimetria diferencial de varrimento

[Página deixada em branco]



## Abstract

The pyrolysis reaction of high-density polyethylene has been extensively studied and although the final products formed are known, the reaction mechanism is not fully known yet.

The purpose of this work is to determine which reaction mechanism is most likely to occur when thermal degradation of HDPE occurs. With this purpose seven reaction models were proposed and the mass balance and heat flow equations that best suit the system under study were presented. The experimental data were obtained through tests with pure HDPE under dynamic heating conditions up to 600°C and under a nitrogen atmosphere, thus allowing to obtain the respective TG and DSC curves.

The results show that the preferred mechanism is the M5 model. In this model, the polymer degrades into volatiles, liquids and waxes and there are two secondary reactions in which the wax is degraded into volatiles and liquids. It is also possible to verify that there are two more models that are likely to occur, model M3 and M4.

**Keywords:** High density polyethylene, Pyrolysis, Chemical recycling, Kinetic model, Thermogravimetric analysis, Differential scanning calorimetry

[Página deixada em branco]

# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>III</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>V</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>VII</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XI</b>
<b>Lista de tabelas</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Lista de abreviaturas</b> .....	<b>XV</b>
<b>1 Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Motivação e objetivo</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Organização da tese</b> .....	<b>2</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 Introdução aos plásticos</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2 Polietileno</b> .....	<b>3</b>
2.2.1 Tipos de polietileno .....	4
<b>2.3 Produção de plásticos</b> .....	<b>5</b>
<b>2.4 Gestão de resíduos</b> .....	<b>6</b>
2.4.1 Reciclagem Mecânica .....	7
2.4.2 Reciclagem química .....	7
<b>2.5 Pirólise</b> .....	<b>8</b>
2.5.1 Fatores de influência .....	8
2.5.2 Mecanismo de degradação .....	9
2.5.3 Vantagens .....	10
2.5.4 Desvantagens .....	10
<b>2.6 Métodos de análise</b> .....	<b>11</b>
2.6.1 Análise termogravimétrica – TGA .....	11
2.6.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento - DSC .....	12
2.6.3 Outros estudos .....	12
<b>2.7 Modelos cinéticos</b> .....	<b>14</b>
2.7.1 Esquema reacional .....	14
2.7.2 Outros estudos – Modelos cinéticos .....	14
2.7.3 Outros estudos – Esquemas reacionais .....	16

<b>2.8</b>	<b>Modelo Entálpico .....</b>	<b>17</b>
2.8.1	Outros estudos .....	17
<b>3</b>	<b>Metodologia .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1</b>	<b>Análise termogravimétrica e Calorimetria diferencial de varrimento <sup>38</sup> .....</b>	<b>19</b>
3.1.1	Preparação da amostra.....	19
3.1.2	Ensaio da degradação .....	19
<b>3.2</b>	<b>Desenvolvimento do modelo.....</b>	<b>19</b>
3.2.1	Pressupostos .....	19
3.2.2	Modelos propostos.....	20
3.2.3	Balanços de massa.....	21
3.2.4	Fluxo de Calor.....	21
3.2.5	Cálculos e otimização dos modelos.....	21
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão .....</b>	<b>22</b>
<b>4.1</b>	<b>Resultados experimentais .....</b>	<b>22</b>
<b>4.2</b>	<b>Modelos propostos.....</b>	<b>23</b>
4.2.1	Modelo M1 .....	23
4.2.2	Modelo M2 .....	24
4.2.3	Modelo M3 .....	25
4.2.4	Modelo M4 .....	27
4.2.5	Modelo M5 .....	28
4.2.6	Modelo M6 .....	29
4.2.7	Modelo M7 .....	31
<b>4.3</b>	<b>Comparação entre modelos .....</b>	<b>32</b>
<b>5</b>	<b>Conclusões e trabalhos futuros .....</b>	<b>34</b>
<b>6</b>	<b>Referências.....</b>	<b>35</b>

## Lista de figuras

Figura 1 – Estrutura química do polietileno puro. <sup>3</sup> .....	4
Figura 2 – Representação dos principais tipos de polietileno. (a) Polietileno de alta densidade; (b) Polietileno de baixa densidade; (c) Polietileno Linear de Baixa Densidade. <sup>3</sup> .....	4
Figura 3 – a) Distribuição da produção mundial de plásticos, 359 milhões de toneladas em 2018; b) A procura de plásticos por parte dos países europeus, 51,2 milhões de toneladas em 2018. <sup>10,11</sup> .....	5
Figura 4 – a) Procura de plásticos por segmento de produto final; b) Procura de plásticos por tipo de resina, para uma procura europeia de 51,2 milhões de toneladas. <sup>11</sup> .....	6
Figura 5 – Distribuição do destino final das 29,1 milhões de toneladas de resíduos de plástico recuperadas em 2018. <sup>11</sup> .....	7
Figura 6 – Esquema de reações numa degradação de plásticos. <sup>5,16</sup> .....	10
Figura 7 – a) Exemplo de uma curva TG e b) Exemplo de uma curva DTG para a mesma reação de decomposição térmica. <sup>22</sup> .....	11
Figura 8 – Representação de uma curva DSC. <sup>22,23</sup> .....	12
Figura 9 – Modelos propostos para a degradação do HDPE .....	20
Figura 10 – a) Curva TG e b) Curva DSC traçadas a partir dos resultados experimentais. ....	22
Figura 11 – ModeloM1 .....	23
Figura 12 – Ajuste da curva TG (a) e curva DSC (b) entre os valores experimentais e teóricos para o modelo M1 .....	23
Figura 13 – ModeloM2 .....	24
Figura 14 – Ajuste da curva TG (a) e curva DSC (b) entre os valores experimentais e teóricos para o modelo M2 .....	24
Figura 15 – ModeloM3 .....	25
Figura 16 – Ajuste da curva TG (a) e curva DSC (b) entre os valores experimentais e teóricos para o modelo M3 .....	26
Figura 17 – ModeloM4 .....	27
Figura 18 – Ajuste da curva TG (a) e curva DSC (b) entre os valores experimentais e teóricos para o modelo M4 .....	27
Figura 19 – Modelo M5 .....	28
Figura 20 – Ajuste da curva TG (a) e curva DSC (b) entre os valores experimentais e teóricos para o modelo M5 .....	28
Figura 21 – Modelo M6 .....	29

Figura 22 – Ajuste da curva TG (a) e curva DSC (b) entre os valores experimentais e teóricos para o modelo M6.....	30
Figura 23 – ModeloM7 .....	31
Figura 24 – Ajuste da curva TG (a) e curva DSC (b) entre os valores experimentais e teóricos para o modelo M7.....	31

## Lista de tabelas

Tabela 1 – Resumo de algumas das propriedades dos vários tipos de polietileno. <sup>3,9</sup> .....	5
Tabela 2 – Análise às curvas TG e DSC para ensaios de decomposição térmica do HDPE .....	13
Tabela 3 – Dados cinéticos disponíveis na literatura para a degradação do HDPE.....	15
Tabela 4 – Esquemas reacionais disponíveis na literatura para a degradação do HDPE.....	16
Tabela 5 – Valores disponíveis na literatura para a capacidade específica do HDPE.....	18
Tabela 6 – Valores disponíveis na literatura para a entalpia de polimerização do HDPE .....	18
Tabela 7 – Caracterização das espécies envolvidas na reação de degradação do HDPE .....	20
Tabela 8 – Temperaturas características da curva TG para os dados experimentais <sup>38</sup> .....	22
Tabela 9 – Temperaturas características da curva TG para o modelo M1 .....	23
Tabela 10 – Constantes cinéticas estimadas para o modelo M1, para $T_{ref} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	23
Tabela 11 – Constantes entálpicas estimadas para o modelo M1.....	24
Tabela 12 – Temperaturas características da curva TG para o modelo M2.....	25
Tabela 13 – Constantes cinéticas estimadas para o modelo M2, para $T_{ref} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	25
Tabela 14 – Constantes entálpicas estimadas para o modelo M2.....	25
Tabela 15 – Temperaturas características da curva TG para o modelo M3 .....	26
Tabela 16 – Constantes cinéticas estimadas para o modelo M3, para $T_{ref} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	26
Tabela 17 – Constantes entálpicas estimadas para o modelo M3.....	26
Tabela 18 – Temperaturas características da curva TG para o modelo M4 .....	27
Tabela 19 – Constantes cinéticas estimadas para o modelo M4, para $T_{ref} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	27
Tabela 20 – Constantes entálpicas estimadas para o modelo M4.....	27
Tabela 21 – Temperaturas características da curva TG para o modelo M5.....	29
Tabela 22 – Constantes cinéticas estimadas para o modelo M5, para $T_{ref} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	29
Tabela 23 – Constantes entálpicas estimadas para o modelo M5.....	29
Tabela 24 – Temperaturas características da curva TG para o modelo M6 .....	30
Tabela 25 – Constantes cinéticas estimadas para o modelo M6, para $T_{ref} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	30
Tabela 26 – Constantes entálpicas estimadas para o modelo M6.....	30
Tabela 27 – Temperaturas características da curva TG para o modelo M7 .....	31
Tabela 28 – Constantes cinéticas estimadas para o modelo M7, para $T_{ref} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	31

Tabela 29 – Constantes entálpicas estimadas para o modelo M7 .....	31
Tabela 30 – Comparação dos valores da FO para os vários modelos .....	32
Tabela 31 – Comparação entre constantes entálpicas estimadas para os modelos M3, M4 e M5	33



## Lista de abreviaturas

$\Delta H_{desp}$ – Entalpia de despolimerização	$n$ (reação) – Ordem da reação
$\Delta H_r$ – Entalpia de reação	NAFTA – Tratado Norte Americano de Livre Comércio
$C_p$ – Capacidade calorífica	PE – Polietileno
$E_a$ – Energia de ativação	PP – Polipropileno
$k_0$ – Constante pré-exponencial	PVC – Policloreto de vinilo
DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento	R – Constante universal dos gases perfeitos
DTG – Termogravimetria derivada	$T_{5\%}$ – Temperatura onde se atinge uma variação 5% do peso inicial
FC – Fluxo de Calor	$T_{95\%}$ – Temperatura onde se atinge uma variação 95% do peso inicial
FC* – Fluxo de Calor corrigido	$T_{endset}$ – Temperatura extrapolada do final da reação
FO – Função objetivo	TG – Termogravimetria
HCL – Ácido clorídrico	TGA – Análise termogravimétrica
HDPE – Polietileno de alta densidade	$T_{onset}$ – Temperatura extrapolada do início da reação
$k$ – Constante de velocidade reacional	$T_{pico}$ – Temperatura em que a velocidade de reação é máxima
LDPE – Polietileno de baixa densidade	$T_{ref}$ – Temperatura de referência
LLDPE – Polietileno linear de baixa densidade	$\tau$ – Atraso do sensor
$m$ – Massa da amostra	
$n$ (polímeros) – Grau de polimerização do polímero	

[Página deixada em branco]

# 1 Introdução

Um mundo atual sem plásticos parece inimaginável, mas o primeiro plástico sintetizado foi o poliestireno em 1937 e só passado 20 anos é que seria sintetizado pela primeira vez o polietileno de alta densidade, em 1957.<sup>1,2</sup>

O polietileno de alta densidade (HDPE) é um dos plásticos mais utilizados a nível mundial. Devido à sua elevada versatilidade apresenta diversas aplicações tais como embalagens, isolamentos elétricos e tubagens.<sup>3,4</sup>

Nos últimos 20 anos tem existido um aumento significativo do consumo e produção de plásticos que pode ser justificado não só pela sua vasta versatilidade, mas também pelo seu baixo custo de produção. Estimativas apontam que até 2015 tenham sido produzidos 5.800 milhões de toneladas de plástico proveniente de matérias-primas puras. A principal fonte dos monómeros utilizados como matéria prima dos plásticos provém de combustíveis fósseis e por isso o seu ciclo de vida levanta uma série de questões ambientais, sendo que uma das principais é como lidar com os resíduos originados.<sup>1,2,5</sup>

Atualmente existem três processos possíveis para a gestão dos resíduos plásticos: reciclagem, inceneração para recuperação energética e descarte em aterros. A reciclagem é o único processo em que existe uma transformação dos resíduos, podendo esta ser química ou mecânica. A reciclagem mecânica é composta por uma série de processos físicos de modo a obter grãos do polímero inicial. Por outro lado, a reciclagem química é composta por vários processos químicos e os seus produtos finais são mais variados, podendo ir desde os monómeros a cadeias poliméricas mais simples.<sup>1,5,6</sup>

A pirólise é um dos processos utilizado na reciclagem química. É um processo de degradação química e térmica que ocorre a temperaturas elevadas e preferencialmente sob uma atmosfera inerte. Os produtos finais da pirólise são gases, líquidos, ceras e sólidos carbonáceos, podendo ser adicionados a diversos processos uma vez que apresentam propriedades semelhantes às matérias primas.<sup>1,5</sup>

## 1.1 Motivação e objetivo

O principal objetivo deste trabalho é estudar o mecanismo reacional mais provável aquando da pirólise do polietileno de alta densidade puro e obter as constantes cinéticas e entálpicas para esse mesmo processo, recorrendo para isso à análise termogravimétrica e à calorimetria diferencial de varrimento.

Conhecendo o mecanismo e conseguindo prever quais os produtos finais obtidos, mais facilmente poderão ser reaproveitados, permitindo assim uma reciclagem química mais eficaz e uma reutilização dos recursos.

## 1.2 Organização da tese

Esta tese está organizada em cinco capítulos, sendo eles:

- ⇒ Capítulo 1: Introdução;
- ⇒ Capítulo 2: Revisão bibliográfica dos pontos mais importantes para o desenvolvimento deste trabalho, entre eles, tipos de plásticos, as suas quantidades de produção e de reciclagem, os diversos processos de gestão de resíduos, a pirólise térmica, métodos de análise e comparação com modelos cinéticos e entálpicos existentes;
- ⇒ Capítulo 3: Metodologia, onde é descrito como foram obtidos os dados experimentais utilizados, bem como as equações que permitem obter os valores cinéticos e entálpicos;
- ⇒ Capítulo 4: Resultados e discussão, apresentação dos resultados obtidos dos vários modelos propostos bem com a discussão dos mesmos;
- ⇒ Capítulo 5: Conclusões principais e futuros trabalhos

## 2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será feita uma introdução aos plásticos, com especial atenção ao polietileno de alta densidade, bem como uma revisão aos valores de produção e reciclagem dos plásticos na Europa. De seguida serão apresentados os vários processos de gestão de resíduos de plástico, com maior detalhe a pirólise. Por fim serão apresentados os métodos de análise, os modelos cinéticos e os modelos entálpicos.

### 2.1 Introdução aos plásticos

Quando se fala de “plásticos”, na verdade, está a ser generalizado um grupo de materiais, naturais ou sintéticos, em que o seu principal elemento é o carbono<sup>5</sup>. Estes materiais estão presentes em bastantes elementos no dia-a-dia, devido a serem bastante versáteis e por apresentarem algumas das seguintes características:

- Baixa condutividade térmica;
- Elevada resistência elétrica;
- Baixo custo da matéria-prima.<sup>5,7</sup>

Sendo os plásticos um grupo tão vasto e variado de materiais poliméricos e tendo em conta o modo como estão ligados química e estruturalmente, estes podem ser divididos em duas grandes classes: termoplásticos e termoendurecíveis.<sup>7</sup>

Os termoplásticos necessitam de calor para serem enformados e após o arrefecimento mantêm a forma que lhes foi dada. Em termos de estrutura química, quando são aquecidos, estes materiais não criam ligações entre cadeias, por esse motivo é possível que estes sejam reaquecidos e reenformados sem que ocorra a alteração significativa das suas propriedades. Alguns dos plásticos desta classe são o PE, PP e PVC.<sup>5,7,8</sup>

Os termoendurecíveis, por outro lado, após serem enformados sofrem um processo de cura através de reações químicas, o que vai originar a formação de ligações covalentes entre as cadeias poliméricas, criando assim uma estrutura 3D. Devido à estrutura 3D formada, estes materiais não podem ser refundidos, fazendo com que não sejam recicláveis pelo processo mecânico. As famílias de plásticos mais representativas desta classe são as poliamidas (nylons) e os policarbonatos.<sup>5,7,8</sup>

### 2.2 Polietileno

O polietileno é um dos plásticos mais utilizados a nível mundial. Isto deve-se ao facto de apresentar propriedades importantes do ponto de vista industrial, tais como a flexibilidade, ductilidade, excelente resistência química, e que combinadas com a facilidade de ser processado e com o seu baixo custo, faz com que o PE seja uma escolha para diversas aplicações.<sup>7,8</sup>

A cadeia principal do polietileno, apresentada na figura 1, é composta por um número par de átomos de carbono, com uma ligação covalente entre si, com um par de átomos de hidrogénio, ligados a cada um do carbono, sendo que as terminações da cadeia são grupos metilo.<sup>3</sup>

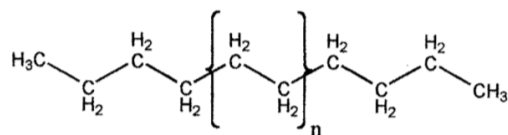


Figura 1 – Estrutura química do polietileno puro.<sup>3</sup>

As resinas de polietileno puro são constituídas por cadeias longas de alcanos com a fórmula  $C_{2n}H_{4n+2}$ , sendo  $n$  é o grau de polimerização, isto é, o número de monómeros de etileno necessários para formar a cadeia. Tipicamente o grau de polimerização varia entre os 100 e os 250.000. Quando o grau de polimerização se encontra entre os 8 e os 100, estes compostos apresentam-se em forma de cera e por esse motivo não demonstram comportamentos plásticos. Quando o grau de polimerização é inferior a 8 estes alcanos apresentam-se como gases ou líquidos.<sup>3</sup>

### 2.2.1 Tipos de polietileno

Existem vários tipos de polietileno, conforme apresentado na figura 2, sendo que em todos é mantida a estrutura da cadeia principal, mas com uma variação no número e tipo de ramificações entre eles. Na tabela 1, são apresentadas algumas propriedades dos tipos de polietileno.

- Polietileno de alta densidade (HDPE) – É quimicamente o mais semelhante ao polietileno puro, uma vez que apresenta um reduzido número de ramificações bem como de falhas que afetam a sua linearidade. Por estes motivos as resinas de HDPE apresentam uma elevada densidade em relação às restantes resinas de PE;<sup>3,7</sup>
- Polietileno de baixa densidade (LDPE) – O LDPE apresenta um elevado número de ramificações sendo estas maioritariamente constituídas por grupos etílicos e butílicos e por com alguns ramos de cadeia longa. Devido ao elevado número de longas ramificações, a densidade do LDPE é inferior à do HDPE;<sup>3</sup>
- Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE) – O LLDPE apresenta um elevado número de ramificações, mas estas tendem a ser mais frequentes, curtas e variadas, em comparação com o LDPE. A separação média entre ramificações ao longo da cadeia principal é de 25-100 átomos de carbono.<sup>3,8</sup>

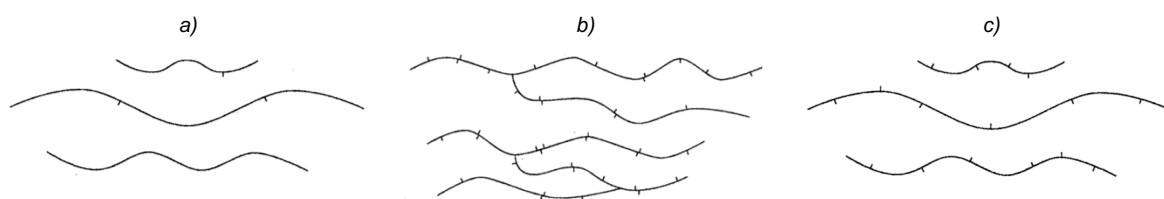


Figura 2 – Representação dos principais tipos de polietileno. (a) Polietileno de alta densidade; (b) Polietileno de baixa densidade; (c) Polietileno Linear de Baixa Densidade.<sup>3</sup>

Tabela 1 – Resumo de algumas das propriedades dos vários tipos de polietileno. <sup>3,9</sup>

Tipo PE	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura de Fusão (°C)	Principais utilizações
HDPE	0,94-0,97	125-132	Garrafas de leite, champô e detergentes, isolamentos elétricos e tubagens.
LDPE	0,91-0,94	98-115	Embalagens de alimentos
LLDPE	0,90-0,94	100-125	Embalagens de alimentos e embalagens comerciais

### 2.3 Produção de plásticos

Mundialmente a produção de plásticos tem vindo a aumentar de ano para ano. Em 2018, foram produzidos 359 milhões de toneladas de plásticos contrastando com os 348 milhões de toneladas que foram produzidos em 2017, o que representa um aumento de 3%. Porém na Europa esta tendência não se verificou e em 2018 a produção sofreu uma quebra de 4%, passando de 64,4 milhões de toneladas em 2017 para 61,8 milhões de toneladas. <sup>10,11</sup>

Com uma produção mundial de 359 milhões de toneladas de plásticos e, como é possível verificar na figura 3 a), a China foi o país que apresentou a maior produção mundial, cerca de 30%, seguida pelos países-membros do NAFTA, com 18%, e em terceiro lugar a Europa e os restantes países da Ásia, com 17%.<sup>10</sup>

Por outro lado, a procura de plásticos na Europa foi de 51,2 milhões de toneladas em 2018. O país com maior procura foi a Alemanha com 25%, seguida por Itália e por França com, respetivamente, 14% e 9%, como é possível verificar na figura 3 b). <sup>11</sup>

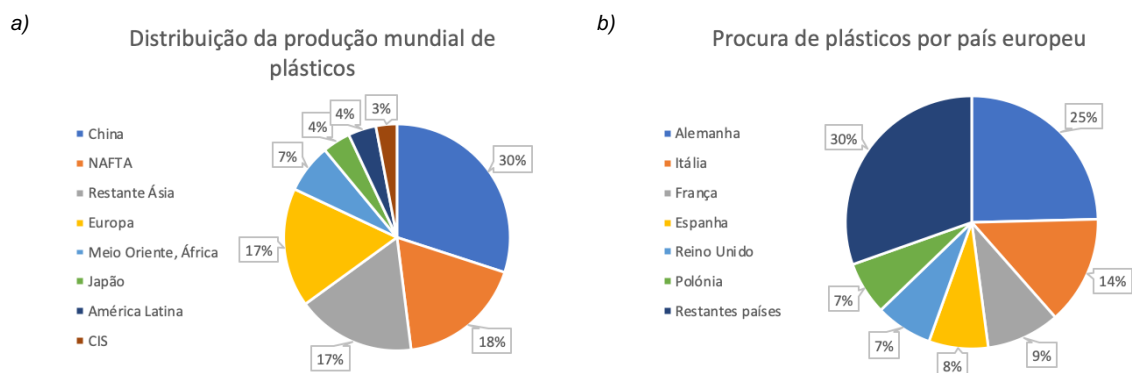


Figura 3 – a) Distribuição da produção mundial de plásticos, 359 milhões de toneladas em 2018; b) A procura de plásticos por parte dos países europeus, 51,2 milhões de toneladas em 2018. <sup>10,11</sup>

Considerando o produto final, como é possível verificar na figura 4 a), a produção de embalagens (“packing”) foi o sector que teve a maior procura de plásticos em 2018, com 39,9%, seguido da produção de materiais de construção civil, com 19,8%. <sup>11</sup>

O tipo de plástico que teve maior procura em 2018, conforme apresentado na figura 4 b), foi o polipropileno (PP) com 19,3%. O polietileno de alta densidade ocupa o 4º lugar da lista, com 12,2%, sendo que os principais sectores de utilização foram a produção de embalagens e de materiais de construção civil.<sup>11</sup>

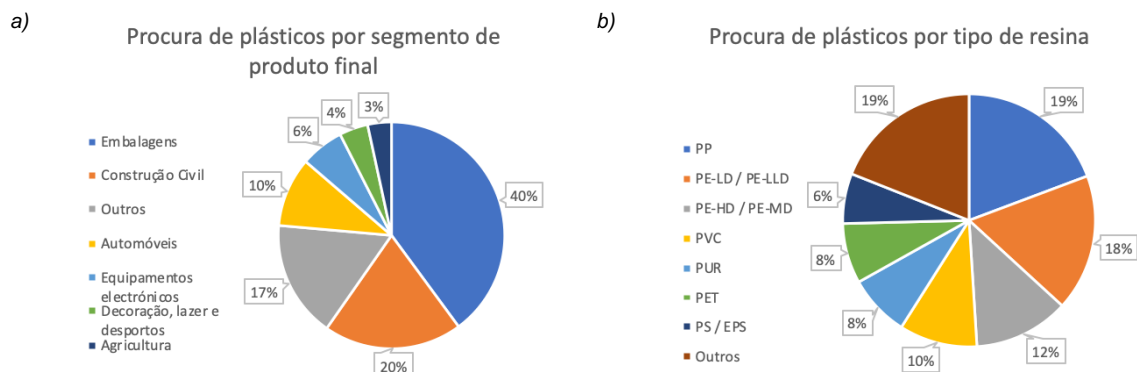


Figura 4 – a) Procura de plásticos por segmento de produto final; b) Procura de plásticos por tipo de resina, para uma procura europeia de 51,2 milhões de toneladas.<sup>11</sup>

## 2.4 Gestão de resíduos

O aumento constante da produção mundial de plásticos fez aumentar a preocupação da gestão dos resíduos plásticos após a sua utilização.<sup>1,11</sup>

Atualmente existem três opções disponíveis para a gestão de resíduos de plástico urbano:

- **Aterros** – A opção mais económica e fácil de descartar os resíduos plásticos, sendo em contra partida a menos ecológica. Apesar de ter sido a mais utilizada por muitos anos esta é uma opção que está cada vez mais em desuso;<sup>12</sup>
- **Reciclagem** – O único processo em que existe uma transformação dos resíduos, sem que estes sejam descartados. Os resíduos de plásticos podem sofrer dois tipos de reciclagem, mecânica e química.<sup>13</sup> As características e diferenças destes dois tipos de reciclagem vão ser explicadas mais à frente no capítulo.
- **Incineração para produção de energia** – Este método ajuda na redução de resíduos que são encaminhados para os aterros e inclui a combustão dos mesmos com um aproveitamento dos subprodutos, como o calor e o vapor gerado, para produção de energia. Por outro lado, apresenta um risco para o ambiente pois apesar dos rigorosos controlos antipoluição instalados nos centros de tratamento, existe sempre a possibilidade de existir emissão de voláteis poluentes para a atmosfera.<sup>5,13</sup>

Na Europa, em 2018, foram recolhidos 29,1 milhões de toneladas de plásticos após utilização, o que representa um aumento de 19% em relação a 2006. Apesar de cerca de ¼ dos resíduos recolhidos ainda serem encaminhados para aterros, existe uma tendência crescente de que estes sejam reciclados ou incinerados, como é possível verificar na figura 5.<sup>2</sup>





Figura 5 – Distribuição do destino final das 29,1 milhões de toneladas de resíduos de plástico recuperadas em 2018. <sup>11</sup>

### 2.4.1 Reciclagem Mecânica

Na Europa, a reciclagem mecânica é o principal processo de reciclagem para plásticos utilizados em embalagens, representando cerca de 51% da reciclagem efectuada. <sup>6,11</sup>

A reciclagem mecânica é um processo que consiste numa série de etapas de separação e de pré-tratamento: separação dos plásticos pela sua resina, limpeza para remoção de lixo e contaminantes, corte e esmagamento para redução a partículas pequenas, extrusão por calor e moldagem. <sup>14</sup>

Uma das principais limitações da reciclagem mecânica é o facto de apenas poder ser aplicada aos termoplásticos. <sup>2,14</sup> Existem outras limitações importantes, tais como:

- A incompatibilidade entre os diferentes tipos de polímeros, o que torna as etapas iniciais de separação dos resíduos um passo bastante importante neste processo mas que, por outro lado, faz aumentar bastante os custos; <sup>5</sup>
- A presença de resíduos da mesma resina de cores diferentes, o que faz com que o plástico reciclado tome uma tonalidade cinzenta; <sup>2,14</sup>
- A presença de contaminantes é difícil de controlar no produto final; <sup>2</sup>
- O grau de degradação durante o uso, devido a vários fatores tais como a temperatura e radiação ultravioleta, que provoca uma progressiva redução do tamanho e oxidação das cadeias poliméricas. <sup>14,15</sup>

Devido às limitações apresentadas, os polímeros provenientes da reciclagem mecânica normalmente têm propriedades e performance inferiores às dos polímeros virgens e por isso nem sempre os podem substituir. <sup>2</sup>

### 2.4.2 Reciclagem química

A reciclagem química tem como base a decomposição dos polímeros utilizando para isso o aquecimento, agentes químicos e catalisadores. Neste processo é possível obter uma vasta variedade de produtos finais, podendo ir desde monómeros a misturas químicas, maioritariamente constituídas por hidrocarbonatos. Os produtos finais obtidos podem servir de matéria-prima em produtos químicos ou aditivos a combustíveis. <sup>2,14</sup>

Os três fatores principais que determinam a viabilidade económica da reciclagem química são: o grau de separação necessário dos resíduos plásticos no início do processo, o valor dos produtos finais e o capital necessário para investimento para as instalações. O custo do processo vai aumentar quanto maior for o número de etapas de pré-tratamento e de separação necessárias antes da reciclagem química.<sup>2</sup>

As limitações técnicas da reciclagem química são: o facto de o volume necessário de resíduos para que as operações ocorram de modo contínuo é muito elevado, e se não for respeitado pode implicar a paragens do centro; no caso de serem pretendidos produtos finais com um elevado grau de pureza, é necessário a adição de processos de separação no final do processo que podem ser bastante dispendiosos.

A principal vantagem da reciclagem química é o facto de que os produtos finais apresentarem propriedades e qualidade semelhantes aos obtidos a partir dos monómeros puros.<sup>2,5</sup>

## 2.5 Pirólise

A pirólise é um processo de decomposição química e térmica aplicada a polímeros a temperaturas elevadas (> 400°C) e sob uma atmosfera inerte.<sup>5,6</sup>

Os principais produtos da pirólise são gases, líquidos, ceras e sólidos carbonáceos semelhantes a carvão, sendo que as quantidades obtidas dependem das condições reacionais. Estes produtos podem ser aplicados diretamente a combustíveis, produtos petroquímicos e utilizados como monómeros.<sup>5</sup>

### 2.5.1 Fatores de influência

Os produtos finais, bem como, a sua taxa de conversão e o rendimento global da pirólise são influenciados pelos seguintes fatores:<sup>5</sup>

- **Temperatura e taxa de aquecimento** – Estas duas são as variáveis mais importantes do processo, uma vez que determinam a velocidade da reação, bem como, quais os produtos finais obtidos e as suas quantidades. Temperaturas mais altas favorecem a formação de moléculas pequenas.
- **Composição da resina** – Os produtos primários estão diretamente relacionados com a estrutura química do polímero, bem como com o seu mecanismo de decomposição. A presença de aditivos na resina inicial pode alterar os produtos finais, uma vez que podem funcionar como catalisadores/inibidores da reação.
- **Tempo de residência** – Tempos de residência elevados favorecem a conversão dos produtos primários em produtos termicamente mais estáveis, mas também leva a um aumento da quantidade de sólidos carbonáceos formados. Por outro lado, tempos de residência curtos leva à formação dos monómeros do polímero inicial.

- **Tipo de reator** – É um fator que determina a qualidade da transferência de calor, a mistura e os tempos de residência da fase gasosa e líquida, bem como, o modo como é feito o escape dos produtos primários. Os reatores mais utilizados são: semi-batch / batch, leito fixo e leito fluidizado.
- **Pressão** – Normalmente é utilizada a pressão atmosférica. Podem ser utilizadas pressões subatmosféricas quando os produtos desejados não são termicamente estáveis.
- **Presença de gases reativos** – Vão alterar o mecanismo de decomposição, diluir os produtos finais e gerar calor.
- **Uso de catalisadores** – São utilizados para aumentar a taxa de conversão da reação, uma vez que alteraram a cinética da decomposição e a distribuição dos produtos finais.

### 2.5.2 Mecanismo de degradação

O mecanismo de degradação para os plásticos pode ser descrito pelos passos seguintes<sup>5,16,17</sup>, que se encontram também esquematizados na figura 6:

#### 1. Iniciação

- Cisão aleatória – Quebra aleatória da cadeia principal, formando 2 cadeias poliméricas radicais, e que podem ter diferentes tamanhos.
- Cisão dos grupos terminais – Quebra dos grupos finais, formando radicais correspondentes aos monómeros do polímero.

#### 2. Transferência de cadeia – Neste tipo de reações tem-se a transferência de um hidrogénio, alterando o centro ativo do radical, interrompendo o crescimento da cadeia e permitindo a criação de ramificações. A transferência de cadeias pode ser:

- Intermolecular
- Intramolecular
- Clivagem  $\beta$

#### 3. Terminação

- Recombinação – Recombinação de 2 cadeias poliméricas radicais.
- Desproporcionamento – Transferência intermolecular de um hidrogénio, formando assim uma cadeia saturada e uma cadeia insaturada.

Para o Polietileno, o mecanismo de degradação é iniciado por uma cisão aleatória das cadeias poliméricas, formando assim 2 cadeias poliméricas radicais. De seguida, existe a reação de transferência de cadeias de hidrogénio e, por esse motivo, os produtos finais que podem apresentar ligações duplas.<sup>5</sup>

Por norma, as reações de degradação têm como produtos principais, moléculas de cadeia curta e por vezes os próprios monómeros. No caso do PE, além dos produtos descritos, também é comum serem obtidos produtos de cadeia longa.<sup>18–20</sup>

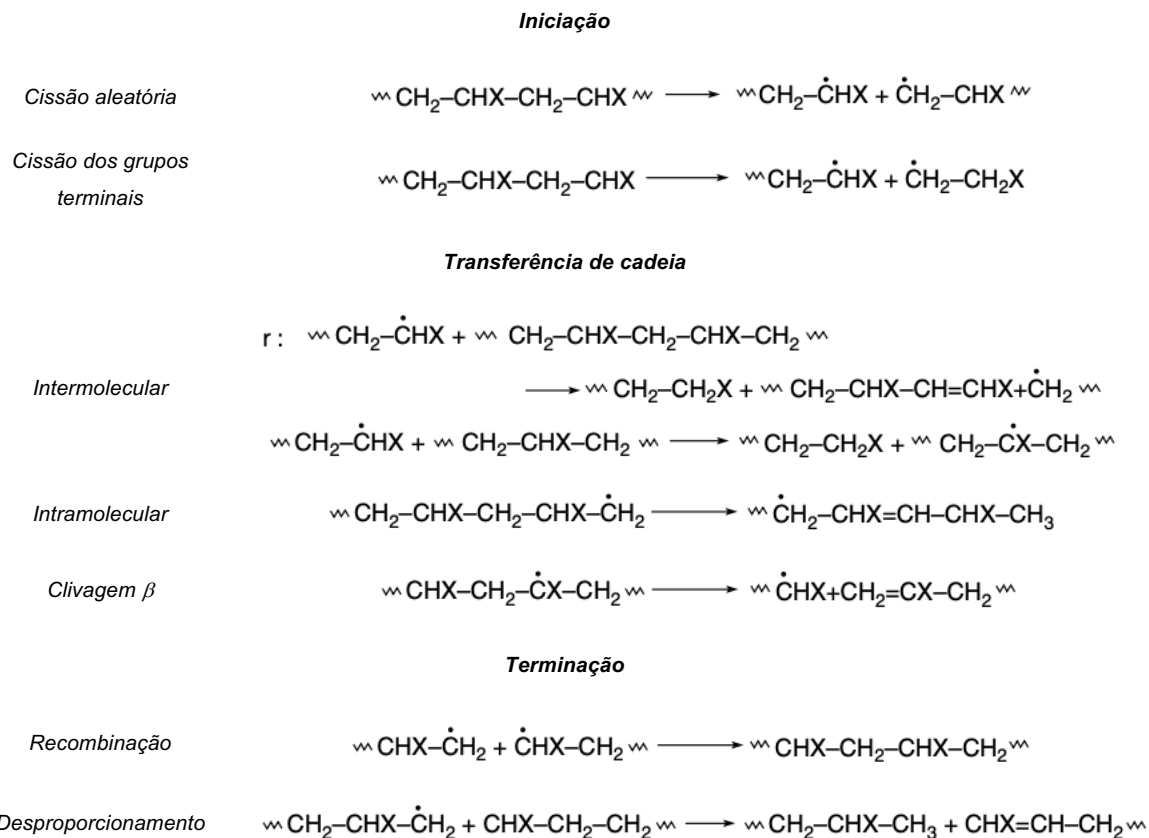


Figura 6 – Esquema de reações numa degradação de plásticos.<sup>5,16</sup>

### 2.5.3 Vantagens

As principais vantagens da pirólise como forma de reciclagem química são as seguintes<sup>5,18</sup>:

- A possibilidade de reciclar misturas de plásticos em simultâneo, sem que exista uma etapa prévia de separação por tipo de plástico;
- Permite o tratamento de resíduos de plástico que estejam sujos ou com resíduos de terra (por exemplo plásticos de origem agrícola);
- Permite o tratamento de tipos de plásticos que por outros tipos de reciclagem seriam difíceis de processar;

### 2.5.4 Desvantagens

Apesar das vantagens apresentadas anteriormente, a pirólise apresenta as seguintes desvantagens em termos de técnicas do processo:

- Não é possível prever as especificações da mistura de resíduos iniciais, o que implica que os produtos finais também vão variando;
- É possível que exista a presença de halogénios o que pode ser problemático, quer para os produtos finais quer para as instalações (por exemplo pode existir a formação de HCl que é altamente corrosivo);

## 2.6 Métodos de análise

### 2.6.1 Análise termogravimétrica – TGA

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa ao longo da degradação da amostra é determinada em função da temperatura. Com esta técnica é possível conhecer alterações químicas e físicas que o aquecimento possa provocar a determinado material.<sup>2,5</sup>

Nas curvas TG convencionais, existe a variação de massa em função do tempo (t) ou da temperatura (T)<sup>21,22</sup>, conforme a equação 1.

$$m = f(T \text{ ou } t) \quad (1)$$

Em sistemas em que existam múltiplas reações em simultâneo, é necessário derivar a curva TG sendo assim obtida a curva DTG, conforme a equação 2. A curva DTG permite uma identificação mais clara das temperaturas características do sistema.<sup>22</sup>

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \text{ ou } \frac{dm}{dT} = f(T \text{ ou } t) \quad (2)$$

Na figura 7 a) estão representadas as principais características de uma curva TG para uma reação de decomposição térmica, em que os produtos finais são voláteis e sólidos. Os pontos mais relevantes da curva TG são:<sup>22,23</sup>

- **Ponto a** – Início da reação;
- **Ponto b** – Corresponde à temperatura mais baixa à qual se deteta variações de massa ( $T_i$ );
- **Ponto c** – Corresponde à temperatura mais alta à qual se deixam de detetar variações de massa ( $T_f$ );
- $T_{onset}$  – Corresponde à temperatura extrapolada do início da reação;
- $T_{5\%}$  – Corresponde à temperatura onde se atinge uma variação de 5% do peso inicial;
- $T_{endset}$  – Corresponde à temperatura extrapolada do final da reação;
- $T_{95\%}$  – Corresponde à temperatura onde se atinge uma variação de 95% do peso inicial;

Na figura 7 b) está representada uma curva DTG para o sistema presente na figura 7 a), e além dos pontos identificados no parágrafo anterior, está identificada  $T_{pico}$  que corresponde à temperatura em que a velocidade de reação é máxima, o ponto c.<sup>22,24</sup>

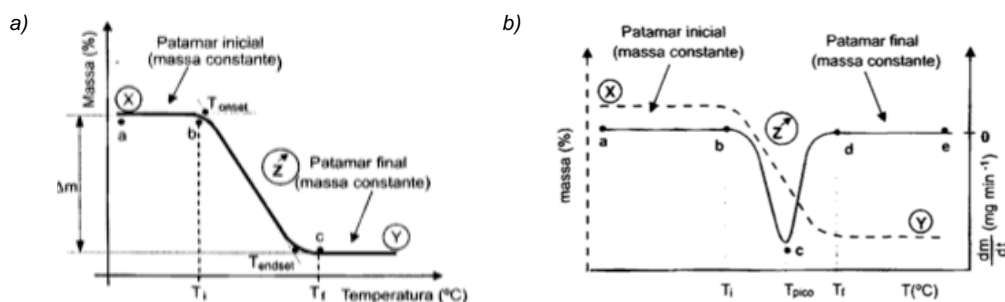


Figura 7 – a) Exemplo de uma curva TG e b) Exemplo de uma curva DTG para a mesma reação de decomposição térmica.<sup>22</sup>

## 2.6.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento - DSC

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. Com esta técnica é possível determinar a temperatura e entalpias de fusão e de cristalização e, bem como, a temperatura de transição vítrea. Na figura 8 está representada uma curva DSC.<sup>22</sup>

A curva DSC pode sofrer modificações devido a dois tipos de eventos térmicos:<sup>22,23</sup>

- 1. Transições de 1ª ordem** – São transições que originam mudanças de entalpia e dão origem aos picos. Podem apresentar transições endotérmicas (fusão, vaporização de água presente na amostra) ou transições exotérmicas (reações de polimerização, cristalização).
- 2. Transições de 2ª ordem** – São transições em que existe a variação da capacidade calorífica sem que exista variação de entalpia e por isso não originam picos, como por exemplo reações que formem sólidos.

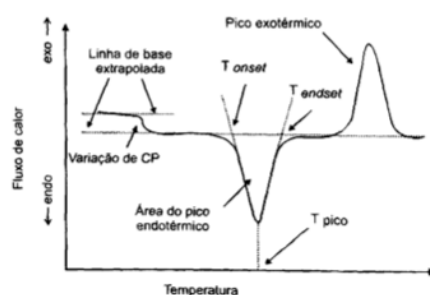


Figura 8 – Representação de uma curva DSC.<sup>22,23</sup>

## 2.6.3 Outros estudos

De acordo com a literatura, apresentada na tabela 2, é possível verificar que existe uma forte dependência das condições reacionais na decomposição do HDPE.

Quando a curva TG é obtida numa atmosfera de azoto, a degradação ocorre em 1 único passo,  $T_{5\%}$  fica entre 350°C e 450 °C, e a  $T_{pico}$  fica entre 465°C e 490°C.

Por outro lado, quando a curva TG é obtida numa atmosfera de ar, a degradação pode ocorrer em 2 ou 3 passos. Enquanto que para o 1º pico a  $T_{pico}$  fica entre 265°C e 330°C e a  $T_{5\%}$  fica entre 220°C e 320°C, para o 2º pico a  $T_{pico}$  fica entre 407°C e 420°C e a  $T_{5\%}$  é por volta dos 400°C.

O facto de quando a degradação é realizada numa atmosfera de ar apresentar mais que 1 passo de degradação pode ser explicado pela formação de óxidos à superfície do polímero, uma vez que os óxidos formados têm uma temperatura de ignição de aproximadamente 400°C independentemente da velocidade de aquecimento. A formação de óxidos também justifica o pequeno aumento de massa que existe na curva TG antes do 1º pico.<sup>20,25</sup>

Tabela 2 – Análise às curvas TG e DSC para ensaios de decomposição térmica do HDPE

Massa da amostra (mg)	Atmosfera utilizada, fluxo (mL/min)	Intervalo de aquecimento (°C)	Velocidade de aquecimento (°C/min)	Passos de degradação	T <sub>pico</sub> (°C)	T <sub>5%</sub> (°C)	Ref.
10-12	N <sub>2</sub> , 40	TA - 600	40	1	*	450,0	26
18-20	N <sub>2</sub> , 60	*	*	1	474,0	*	27
10	N <sub>2</sub> , 80	TA - 726,9	40	1	489,9	396,9	28
2-4	N <sub>2</sub> , 80	TA - 600	20	1	470,0	*	20
5-10	N <sub>2</sub> , 100	30 - 600	10	1	468,5 ± 1,7	414,7 ± 1,4	29
1-2	N <sub>2</sub> , 100	TA - 600	9,2	1	*	350,0	20
*	N <sub>2</sub> , *	30 - 700	20	1	486,0	450	25
*	N <sub>2</sub> , *	TA - 550	10	1	*	400,0	30
12±2	N <sub>2</sub> , *	25 - 550	10	1	*	415,0	31
12±2	N <sub>2</sub> , *	25 - 550	1	1	*	400,0	31
2-4	Ar, 80	TA - 600	20	2	330 410	*	20
1-2	Ar, 100	TA - 600	9	3	275,0 328,0 407,0	220,0 320,0 400,0	20
*	Ar, *	30 - 700	20	2	399,0 419,0	311,0	25
*	H <sub>2</sub> , 30	20 - 700	10	*	480	*	32

\* Sem informação disponível

## 2.7 Modelos cinéticos

Devido à complexidade das reações que estão envolvidas na decomposição térmica de plásticos é difícil desenvolver um modelo matemático que a consiga descrever e prever quais os produtos finais obtidos.<sup>25</sup>

Uma primeira abordagem comum é considerar que a cinética da degradação pode ser dada pela equação de velocidade de reação, descrita na equação 3. Por outro lado, é possível considerar que a cinética da pirólise se assemelha à de uma reação de 1ª ordem, sendo que assim é facilmente possível determinar a curva de perda de massa bem como as constantes cinéticas, como a energia de ativação e a velocidade de reação.<sup>33,34</sup>

$$-\frac{dm}{dt} = k \cdot m^n \quad (3)$$

Sendo  $k$  a constante de velocidade reacional,  $m$  a massa da amostra,  $n$  o número de ordem da reação ( $n = 1$  para uma reação de 1ª ordem).

Por outro lado, a velocidade de reação apresenta dependência da temperatura reacional, sendo que essa dependência é traduzida pela equação de Arrhenius, apresentada na equação 4.<sup>5,33</sup>

$$k = k_0 e^{E_a/RT} \quad (4)$$

Sendo  $k_0$  a constante pré-exponencial e  $E_a$  a energia de ativação.

Com base na equação 1 é possível obter métodos mais complexos que permitem determinar, além da energia de ativação e da velocidade de reação, o rendimento da reação e percentagens dos produtos finais, podendo estes serem divididos por:<sup>35,36</sup>

- Métodos dinâmicos (Kissinger)
- Métodos diferenciais (Freeman-Carroll, Flynn-Wall, Friedman)
- Métodos Integrais (Coats-Redfern, Ozawa)

### 2.7.1 Esquema reacional

Como já foi descrito anteriormente, os produtos principais obtidos da degradação de polímeros são, em termos gerais, gases, líquidos, ceras e sólidos carbonáceos.<sup>5,37</sup>

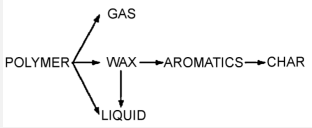
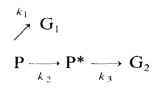
Porém, não existe consenso de qual será o esquema reacional que descreve a degradação do HDPE. No capítulo 2.7.3 são apresentados alguns dos modelos propostos por alguns autores.

### 2.7.2 Outros estudos – Modelos cinéticos

De acordo com a literatura disponível, na tabela 3 estão apresentados alguns dados cinéticos para a degradação do HDPE.



Tabela 3 – Dados cinéticos disponíveis na literatura para a degradação do HDPE

Condições reacionais	Esquema reacional	Modelo	Massa inicial (g)	n	EA (kJ/mol)		k/ k <sub>ref</sub> (1/s)	k <sub>0</sub> (1/s)	Ref.
Aquecimento, TA-710 °C, Atmosfera de N2		Diferencial	0,011-0,012		111,0		k <sub>ref</sub> =8,72×10 <sup>-5</sup> (T <sub>ref</sub> =575 K)		38
Isotérmico, Várias Temperaturas, Atmosfera de N2		Reação de n ordem	15	0,75	237,23		5,23×10 <sup>-3</sup> (T=450 °C)		39
							9,23×10 <sup>-3</sup> (T=460 °C)		
							1,52×10 <sup>-2</sup> (T=470 °C)		
Aquecimento, 50-710 °C, Atmosfera de N2		Reação de 1ª ordem	2	1	PW	71,2		9,77×10 <sup>2</sup>	37
					PG	137			
					PL	84,3			
					WL	411			
					WA	392			
					AC	382			
Aquecimento, 20-700 °C, Atmosfera de H2		Coats-Redfern modificado	*	1	227,0			1,6×10 <sup>15</sup>	32
Aquecimento, TA-600 °C, Atmosfera de N2		Isoconvencional	0,002 - 0,004		150-240				20
Isotérmico, Várias Temperaturas, Atmosfera de N2		Reação de 1ª ordem	0,003	1	220		0,9×10 <sup>-3</sup> (T=703 K)	1,9×10 <sup>13</sup>	40
Aquecimento, TA-600 °C, Atmosfera de N2		Reação de 1ª ordem	0,005	1	E1	185,0		2,626×10 <sup>10</sup>	41
					E2	271,1		2,39×10 <sup>15</sup>	
					E3	221,5		2,01×10 <sup>12</sup>	
Isotérmico, Várias Temperaturas, Atmosfera de N2	$[HP] \begin{bmatrix} \xrightarrow{k_1} [G] \\ \xrightarrow{k_2} [L] \\ \xrightarrow{k_3} [W] \\ \xrightarrow{k_4} [A] \\ \xrightarrow{k_5} [C] \end{bmatrix} \quad [W] \begin{bmatrix} \xrightarrow{k_6} [L] \\ \xrightarrow{k_7} [A] \end{bmatrix}$	Reação de 1ª ordem	0,015	1	PW	26,7			42
					PC	44,1			
					PL	124,3			
					PG	98,9			
					PA	282			

\* Sem informação disponível

Legenda: PW – reação de degradação do polímero em cera, PG – reação de degradação do polímero em gases, PL – reação de degradação do polímero em líquidos, PA – reação de degradação do polímero em aromáticos, PC – reação de degradação do polímero em coque, WA – reação de degradação da cera em líquidos, WA – reação de degradação da cera em aromáticos, AC– reação dos aromáticos do polímero em coque. A legenda correspondente aos esquemas reacionais está presente na tabela 4.

### 2.7.3 Outros estudos – Esquemas reacionais

Alguns dos esquemas reacionais propostos na literatura são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Esquemas reacionais disponíveis na literatura para a degradação do HDPE.

Esquema	Legenda	Ref.
<p>Primary reaction: Polymer → Intermediate products          Secondary reaction: Intermediate products → Low alkanes/alkenes          Secondary reaction: Intermediate products → Aromatics          Tertiary reaction: Aromatics → Coke</p>	<p>Polymer – Polímero          Intermediate products – Produtos intermédios          Low alkanes/alkenes – alcanos/alcenos pequenos          Aromatics – Aromáticos          Coke - Coque</p>	43
<p>POLYMER → WAX → GAS          POLYMER → AROMATICS → CHAR          POLYMER → GAS          POLYMER → LIQUID          POLYMER → WAX          POLYMER → AROMATICS          POLYMER → CHAR          POLYMER → GAS          POLYMER → LIQUID          POLYMER → WAX          POLYMER → AROMATICS          POLYMER → CHAR          POLYMER → GAS          POLYMER → LIQUID          POLYMER → WAX → AROMATICS → CHAR          POLYMER → WAX → LIQUID</p>	<p>Polymer – Polímero          Wax – Cera          Aromatics – Aromáticos          Char - Coque</p>	37
<p>P →<sup>k1</sup> H          P →<sup>k2</sup> L          P →<sup>k3</sup> G          P →<sup>k4</sup> P1          P1 →<sup>k5</sup> H          P1 →<sup>k6</sup> G          P1 →<sup>k7</sup> L          P1 →<sup>k8</sup> G          P1 →<sup>k9</sup> L          H →<sup>k10</sup> L</p>	<p>P - Polímero          P1 - Produto intermédio          L - Óleos leves          G - Gases          H - Óleos pesados</p>	44
<p><math>P \xrightarrow{k_1} G_1</math>  <math>P \xrightarrow{k_2} P^* \xrightarrow{k_3} G_2</math></p>	<p>P – Polímero          P* - Produto intermédio          G1 e G2 – Gases</p>	41
<p><math>[HP] \begin{cases} \xrightarrow{k_1} [G] \\ \xrightarrow{k_2} [L] \\ \xrightarrow{k_3} [W] \\ \xrightarrow{k_4} [A] \\ \xrightarrow{k_5} [C] \end{cases}</math>     <math>[W] \begin{cases} \xrightarrow{k_6} [L] \\ \xrightarrow{k_7} [A] \end{cases}</math></p>	<p>P - Polímero          L - Líquidos          W - Cera          G - Gases          A - Aromáticos          C - Coque</p>	42

## 2.8 Modelo Entálpico

A partir da curva DSC é possível determinar, entre outros valores, a entalpia da reação e a capacidade calorífica para a amostra em estudo.<sup>45-47</sup>

O balanço do fluxo de calor da reação deve ter em consideração duas parcelas: a entalpia de reação, sendo que neste caso se trata de uma entalpia de despolimerização (equação 5), e o calor necessário para aquecer a amostra (equação 6).<sup>38,45,48</sup>

$$FC1 = \Delta H_r \cdot \frac{dm}{dt} \quad (5)$$

$$FC2 = -m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

Em que  $m$  é a massa de polímero,  $\Delta H_r$  é a entalpia de reação e  $C_p$  é a capacidade calorífica da amostra.

No entanto, é possível considerar que a entalpia de polimerização de um monómero em fase gasosa a formar um sólido amorfo é o equivalente à entalpia de despolimerização de um sólido a formar monómeros em fase gasosa. Tendo em conta ainda que a polimerização/ despolimerização pode ser considerada uma reação de 1ª ordem, a equação do fluxo de calor é traduzida pela equação 7.<sup>33,49</sup>

$$FC = -k \cdot m \cdot \Delta H_{desp} - m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (7)$$

### 2.8.1 Outros estudos

De acordo com a literatura disponível, nas tabelas 5 e 6 são apresentados os valores para a capacidade calorífica e para a entalpia de polimerização do HDPE, respetivamente. Os valores estão apresentados em mol e g de monómero.

É possível verificar que a capacidade calorífica do HDPE, quer no estado líquido quer no estado sólido, aumenta em função da temperatura.

A entalpia de polimerização do HDPE diminui com o aumento da temperatura, quando a reação ocorre em fase gasosa. Quando a reação ocorre a 298,15 K (25°C), a entalpia apresenta valores entre -107,57 kJ/mol e -106,27 kJ/mol, e existindo neste caso uma mudança de estado físico de gasoso para sólido.

Tabela 5 – Valores disponíveis na literatura para a capacidade específica do HDPE.

Temperatura (K)	$C_p$ (J/ K.mol)	$C_p$ (J/ K.g)	Estado físico	Ref.
630	45,18	1,61	Líquido	50
620	44,72	1,59	Líquido	50
608	43,87	1,56	Líquido	51
-	50,78	1,81	Líquido	38
360	34,65	1,24	Sólido	52
195	24,2	0,86	Sólido	53
100	9,45	0,34	Sólido Cristalino	51

Tabela 6 – Valores disponíveis na literatura para a entalpia de polimerização do HDPE

Temperatura (K)	$\Delta H_{pol}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{pol}$ (kJ/g)	Estado inicial → final	Ref.
700	-90,79	-3,24	gás → gás	54
700	-92,93	-3,31	gás → gás	55
600	-91,63	-3,27	gás → gás	54
600	-94,01	-3,35	gás → gás	55
298,15	-108,37	-3,86	gás → gás	54
*	-96,65	-3,45	gás → gás	56
298,15	-106,27	-3,79	gás → sólido	54
298,15	-107,11	-3,82	gás → sólido	49
298,15	-107,57	-3,83	gás → sólido	57

## 3 Metodologia

Neste capítulo será descrito o método para obter um modelo cinético que permita descrever a pirólise do HDPE. Inicialmente será feita a descrição de como foram obtidos os valores experimentais. Por fim, será explicado quais os passos seguidos de modo a obter os modelos propostos e as equações que permitem estimar o valor das constantes cinéticas e entálpicas.

De modo a contextualizar a parte experimental desta tese, os valores experimentais aqui apresentados foram retirados do trabalho <sup>38</sup>.

### 3.1 Análise termogravimétrica e Calorimetria diferencial de varrimento <sup>38</sup>

O polímero utilizado neste trabalho trata-se de HDPE puro ( $M_w \sim 290.000$ ) e sem qualquer tipo de aditivo oferecido por Borealis.

#### 3.1.1 Preparação da amostra

As amostras de HDPE, com cerca de 11-12 mg à temperatura ambiente, foram colocadas num cadinho de alumina TG para posterior análise.

Os ensaios de TG/DSC foram feitos num aparelho TA Instruments SDT 2960 com medição simultânea de DSC–TGA, em que previamente o sistema tinha sido purgado com  $N_2$  durante 30 minutos.

#### 3.1.2 Ensaio da degradação

Os ensaios foram feitos sobre uma atmosfera de  $N_2$ , com um fluxo contínuo de 80 mL/min (NTP) e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir os 600°C. Esta temperatura é mantida por mais 10 min no final.

Terminado o ensaio é feita uma nova medição exatamente com as mesmas condições, mas sem amostra de modo a ser retirada a linha base do aparelho.

### 3.2 Desenvolvimento do modelo

Para fazer o desenvolvimento dos modelos em estudo foram considerados os modelos apresentados no capítulo 2.7.3. Porém, foi necessário ter em conta alguns pressupostos que serão apresentados de seguida.

#### 3.2.1 Pressupostos

De modo a obter os modelos propostos, e considerando os modelos apresentados no capítulo 2.7.3., foram considerados os seguintes pressupostos:

- Os produtos finais que, à temperatura do ensaio, se apresentam em fase gasosa são arrastados pelo fluxo de azoto, sendo por isso removidos do sistema;

- As reações que possam existir em fase gasosa não são consideradas no cálculo do fluxo de calor do ensaio, uma vez que já não se encontram no sistema;
- Não será feita a diferenciação entre produtos gasosos e produtos aromáticos, sendo estes agrupados em produtos voláteis;
- No final do ensaio não foram obtidos resíduos, pelo que todas as reações que originem sólidos carbonáceos não serão consideradas.

Com base na literatura e para efeitos de comparação as espécies envolvidas nas reações de degradação encontram-se caracterizadas na tabela 7.

Tabela 7 – Caracterização das espécies envolvidas na reação de degradação do HDPE

Espécie	Grau de polimerização	Ref
Polímero inicial de HDPE	$\infty$	5
Ceras	25-100	5,42
Líquidos	5-25	5,19
Voláteis	1-4	5,42

### 3.2.2 Modelos propostos

Para o desenvolvimento desta tese, com base nos modelos apresentados em 2.7.3 e nos pressupostos apresentados em 3.2.1, os modelos propostos são apresentados na figura 9.

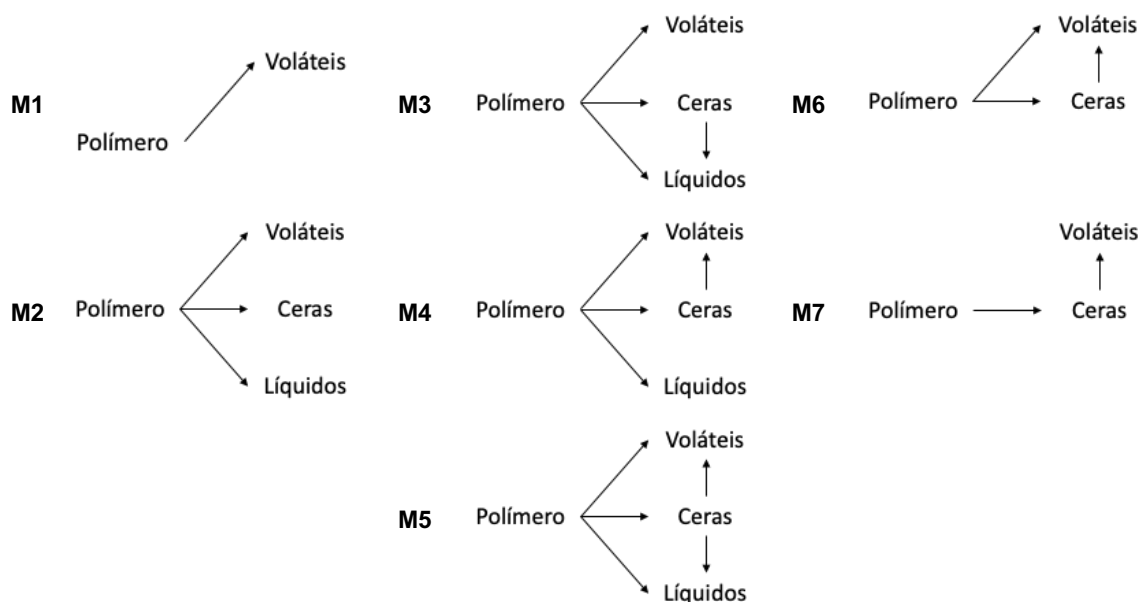


Figura 9 – Modelos propostos para a degradação do HDPE

### 3.2.3 Balanços de massa

A reação de degradação do HDPE pode ser descrita como uma equação cinética de 1ª ordem, descrita pela equação 8.

$$-\frac{dm}{dt} = k \cdot m \quad (8)$$

Sendo  $k$  a constante de velocidade reacional, que pode ser descrita pela equação de Arrhenius, descrita na equação 4.

$$k = k_0 e^{E_a/RT} \quad (4)$$

Nos ensaios realizados existe uma grande variação de temperaturas, por isso de modo a simplificar a equação 4 foi utilizada a temperatura de referência ( $T_{ref}$ ) de 350°C, sendo assim obtida equação 9.

$$k = k_{ref} e^{-\left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)} \quad (9)$$

Os balanços de massa para o sistema podem ser traduzidos pela equação 10, sendo que deste modo é possível obter os valores estimados da energia de ativação e  $k_{ref}$ .

$$-\frac{dm}{dt} = k_{ref} e^{-\left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)} \cdot m \quad (10)$$

### 3.2.4 Fluxo de Calor

O fluxo de calor, conforme apresentado no capítulo 2.8, pode ser traduzido pela equação 7. Deste modo, através do ajuste aos dados experimentais é possível obter  $\Delta H_{pol}$  e  $C_p$ .

$$FC = -k \cdot m \cdot \Delta H_{pol} - m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (7)$$

No decorrer dos ensaios verificou-se que existia um ligeiro atraso no sensor do aparelho de DSC-TGA. A correção ao fluxo de calor calculado é apresentada na equação 11.

$$\frac{d(FC^*)}{dt} = \frac{(FC - FC^*)}{\tau} \quad (11)$$

Sendo  $\tau$  o tempo de atraso do sensor e  $FC^*$  o fluxo de calor corrigido.

### 3.2.5 Cálculos e otimização dos modelos

As equações diferenciais (7), (10) e (11) foram resolvidas numericamente usando o método de Euler para cada um dos modelos. Os valores para os parâmetros estimados ( $E_a$ ,  $k_{ref}$ ,  $\Delta H_{desp}$ ,  $C_p$  e  $\tau$ ) foram obtidos recorrendo ao método da soma dos quadrados, em que através da soma dos quadrados dos resíduos do balanço de massa e do fluxo de calor a função objetivo, representada na equação 12, deve ser minimizada.

$$FO = \sum_{\text{todos os pontos}} [FC_{exp} - FC_{teo}]^2 + \sum_{\text{todos os pontos}} [BM_{exp} - BM_{teo}]^2 \quad (12)$$

Para a otimização da FO, é utilizada a ferramenta "Solver" do Excel (©Microsoft Corp.).

## 4 Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados os ajustes aos dados experimentais, bem como, os valores estimados para constantes cinéticas e entálpicas, para os modelos propostos.<sup>38</sup>

Inicialmente, será apresentada a curva TG e a curva DSC obtida diretamente dos ensaios. De seguida, serão apresentadas e discutidas as curvas TG e curva DSC para cada um dos modelos propostos. Por fim, serão apresentados e discutidos os valores da função objetivo para cada um dos modelos propostos.

### 4.1 Resultados experimentais

De acordo com o procedimento descrito no capítulo 3.1, foi possível traçar as curvas TG e DSC, sendo que os resultados são representados na figura 10.

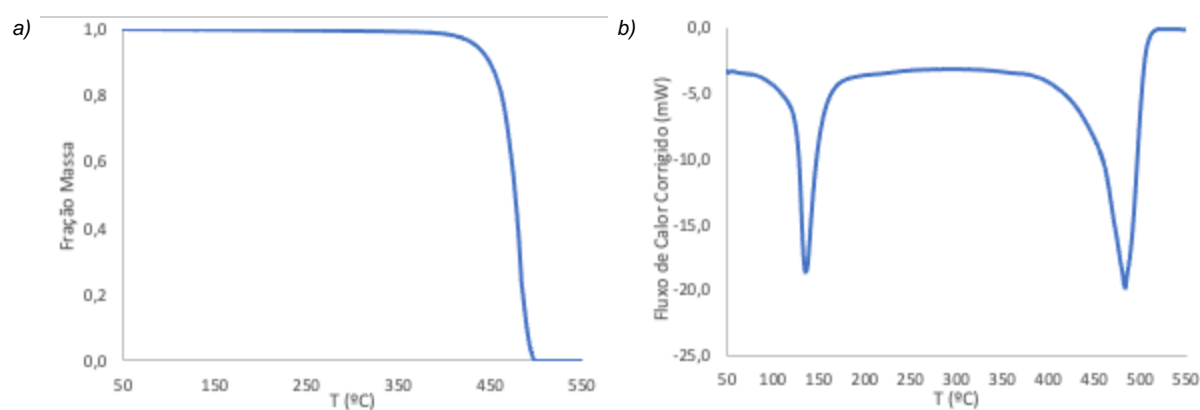


Figura 10 – a) Curva TG e b) Curva DSC traçadas a partir dos resultados experimentais.

É possível verificar pela curva TG (figura 10 a)) que a degradação ocorre em 1 passo, uma vez que existe apenas uma queda abrupta de massa.

Por outro lado, na curva DSC (figura 10 b)) existem 2 picos endotérmicos:

- O 1º pico ocorre a uma temperatura de  $\sim 140^{\circ}\text{C}$  e não apresenta nenhuma perda de massa associada. Este pico é correspondente à temperatura de fusão do polímero.<sup>22,38</sup>
- O 2º pico ocorre a uma temperatura de  $\sim 485^{\circ}\text{C}$  e corresponde à temperatura em que a velocidade da reação de degradação é máxima, uma vez que está associada a uma perda de massa. É ainda possível verificar que existe uma região entre os  $375^{\circ}\text{C}$ - $440^{\circ}\text{C}$ , em que existe uma transição de 2ª ordem, não originando por isso uma perda de massa.<sup>22,23</sup>

Com base na figura 10 a), na tabela 8 estão apresentadas as temperaturas características da curva TG para o sistema.

Tabela 8 – Temperaturas características da curva TG para os dados experimentais<sup>38</sup>

T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	T <sub>95%</sub> (°C)
434,6	483,7	492,9



Comparando com os valores encontrados na literatura, apresentados na figura 2, é possível verificar que quer a  $T_{5\%}$  quer a  $T_{pico}$  que se encontram no intervalo identificado para cada uma delas.

Nos modelos propostos na curva DSC apenas será analisado o ajuste para o 2º pico endotérmico, uma vez que apenas este corresponde à reação de degradação do HDPE.

## 4.2 Modelos propostos

De seguida serão apresentados o ajuste dos modelos propostos aos valores experimentais, bem como os valores estimados para as constantes para cada um dos modelos.

### 4.2.1 Modelo M1

O modelo M1 é o mais simples dos modelos propostos. Neste modelo, apresentado na figura 11, é considerado que a reação de degradação do HDPE apenas tem como produto final voláteis. Os ajustes às curvas TG e DSC para este modelo estão representados na figura 12. As temperaturas características da curva TG são apresentadas na tabela 9. Paralelamente, na tabela 10 estão presentes as constantes cinéticas e na tabela 11 as constantes entálpicas estimadas para este modelo.



Figura 11 – Modelo M1

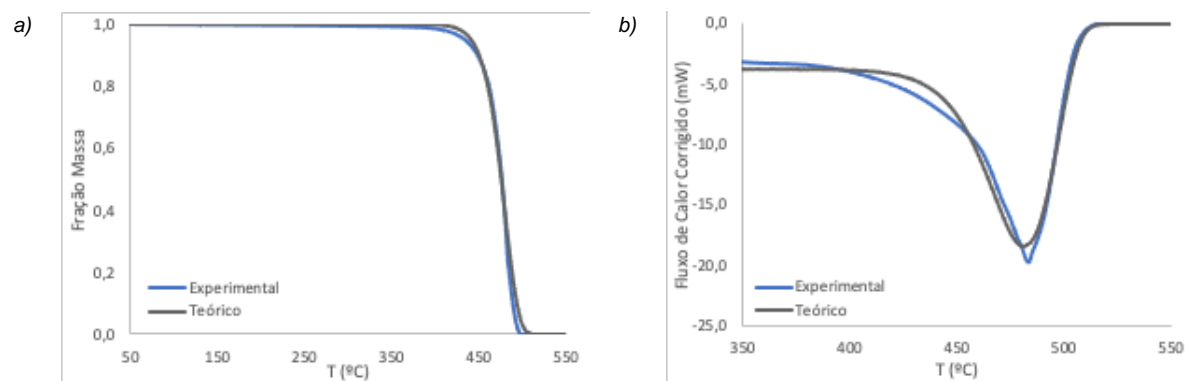


Figura 12 – Ajuste da curva TG (a) e curva DSC (b) entre os valores experimentais e teóricos para o modelo M1

Tabela 9 – Temperaturas características da curva TG para o modelo M1

$T_{5\%}$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	$T_{95\%}$ (°C)
441,9	481,1	498,6

Tabela 10 – Constantes cinéticas estimadas para o modelo M1, para  $T_{ref} = 350$  °C

Reação	$E_a$ (kJ/mol)	$k_{ref}$ (s <sup>-1</sup> )
Polímero → Voláteis	317,87	$2,56 \times 10^{-7}$

Tabela 11 – Constantes entálpicas estimadas para o modelo M1

$\Delta H_{desp}$ Polímero (J/g)	$C_p$ Polímero (J/K.g)	$\tau$ (s)
402,1	2,23	8,7

A curva TG (figura 12 a)) apresenta um bom ajuste aos dados experimentais, sendo que as temperaturas características se encontram no intervalo identificado para cada uma delas.

Por outro lado, a curva DSC (figura 12 b)) não apresenta um bom ajuste e os valores estimados de  $\Delta H_{desp}$  e  $C_p$  não estão de acordo com o esperado. Este mau ajuste deve-se ao facto de neste modelo resultarem apenas produtos voláteis, não sendo assim possível recriar a região da transição de 2ª ordem, região em que o consumo de calor não se traduz numa perda de massa.

#### 4.2.2 Modelo M2

O modelo M2, apresentado na figura 13, considera que a reação de degradação do HDPE tem como produtos finais voláteis, ceras e líquidos. Os ajustes às curvas TG e DSC para este modelo estão representados na figura 14. As temperaturas características da curva TG são apresentadas na tabela 12. Paralelamente, na tabela 13, estão presentes as constantes cinéticas e na tabela 14 as constantes entálpicas estimadas para este modelo.

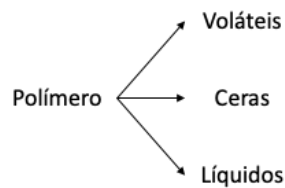


Figura 13 – ModeloM2

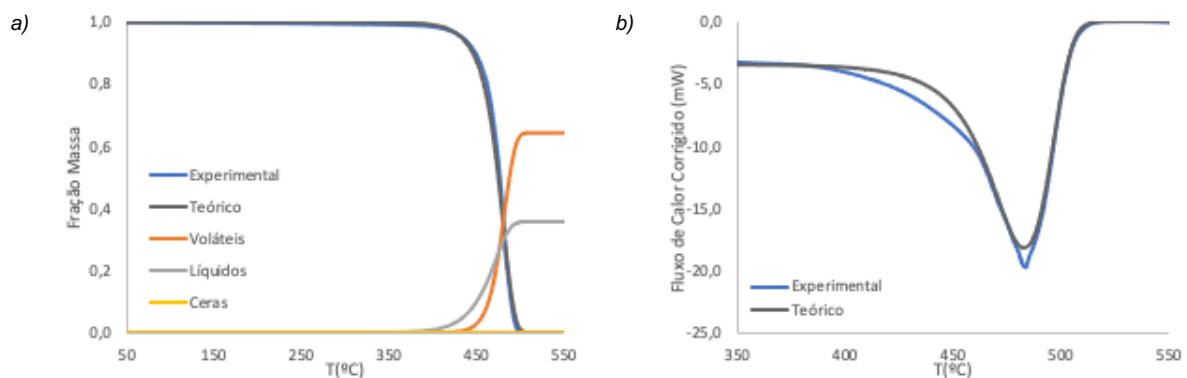


Figura 14 – Ajuste da curva TG (a) e curva DSC (b) entre os valores experimentais e teóricos para o modelo M2

Tabela 12 – Temperaturas características da curva TG para o modelo M2

$T_{5\%}$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	$T_{95\%}$ (°C)
433,6	482,7	495,0

Tabela 13 – Constantes cinéticas estimadas para o modelo M2, para  $T_{ref} = 350$  °C

Reação	$E_a$ (kJ/mol)	$k_{ref}$ (s <sup>-1</sup> )
Polímero → Voláteis	437,09	$4,34 \times 10^{-9}$
Polímero → Cera	68,01	$1,50 \times 10^{-9}$
Polímero → Líquido	193,66	$4,64 \times 10^{-6}$

Tabela 14 – Constantes entálpicas estimadas para o modelo M2.

$\Delta H_{desp}$ Polímero (J/g)	$\Delta H_{desp}$ Cera (J/g)	$C_p$ Polímero (J/K.g)	$C_p$ Cera (J/K.g)	$\tau$ (s)
385,9	336,6	2,07	1,35	19,4

A curva TG (figura 14 a)) apresenta um bom ajuste aos dados experimentais, sendo que as temperaturas características se encontram no intervalo identificado para cada uma delas.

A curva DSC (figura 14 b)), à semelhança do modelo M1, não apresenta um bom ajuste e os valores estimados de  $\Delta H_{desp}$  e  $C_p$  obtidos não vão de encontro com os valores esperados. Este mau ajuste seria de esperar pois apesar de neste modelo resultarem ceras, que poderiam recriar a região da transição de 2ª ordem identificada, tal não acontece uma vez que a formação de ceras implicaria que fossem obtidos resíduos no final do ensaio, o que não se verificou.

#### 4.2.3 Modelo M3

O modelo M3, apresentado na figura 15, considera que a reação de degradação do HDPE tem como produtos finais voláteis, ceras e líquidos e que a reação secundária de degradação das ceras tem como produtos finais apenas líquidos. Os ajustes às curvas TG e DSC para este modelo estão representados na figura 16. As temperaturas características da curva TG são apresentadas na tabela 15. Paralelamente, na tabela 16 estão presentes as constantes cinéticas e na tabela 17 as constantes entálpicas estimadas para este modelo.

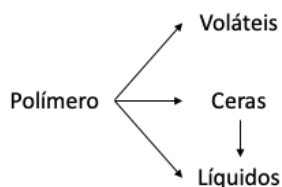


Figura 15 – ModeloM3

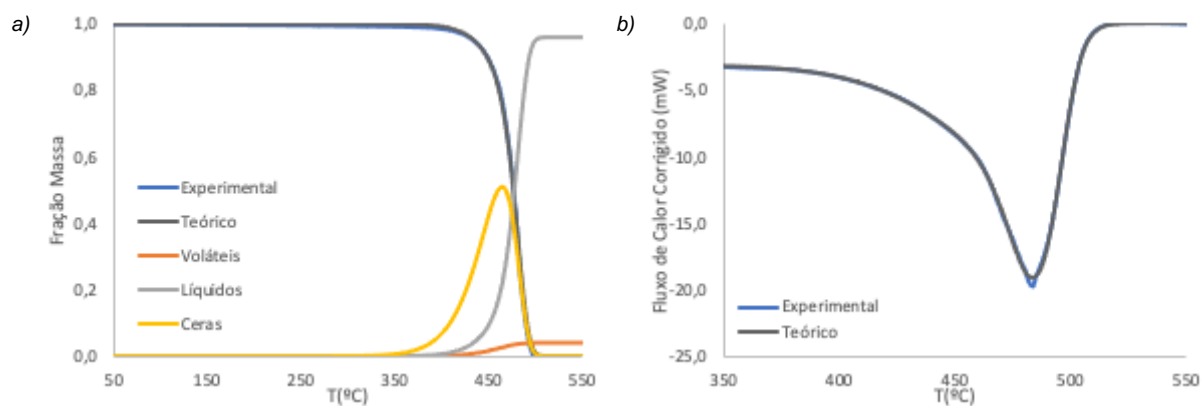


Figura 16 – Ajuste da curva TG (a) e curva DSC (b) entre os valores experimentais e teóricos para o modelo M3

Tabela 15 – Temperaturas características da curva TG para o modelo M3

$T_{5\%}$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	$T_{95\%}$ (°C)
438,3	483,4	494,7

Tabela 16 – Constantes cinéticas estimadas para o modelo M3, para  $T_{ref} = 350$  °C

Reação	$E_a$ (kJ/mol)	$k_{ref}$ (s <sup>-1</sup> )
Polímero → Voláteis	233,59	$4,32 \times 10^{-7}$
Polímero → Cera	164,52	$5,13 \times 10^{-5}$
Polímero → Líquido	219,87	$2,77 \times 10^{-6}$
Cera → Líquido	418,18	$1,25 \times 10^{-8}$

Tabela 17 – Constantes entálpicas estimadas para o modelo M3.

$\Delta H_{desp}$ Polímero (J/g)	$\Delta H_{desp}$ Cera (J/g)	$C_p$ Polímero (J/K.g)	$C_p$ Cera (J/K.g)	$\tau$ (s)
190,8	346,2	1,87	1,87	23,6

A curva TG (figura 16 a)) apresenta um bom ajuste aos dados experimentais, sendo que as temperaturas características se encontram no intervalo identificado para cada uma delas.

A curva DSC (figura 16 b)) apresenta igualmente um bom ajuste, mas por outro lado os valores estimados de  $\Delta H_{desp}$  e  $C_p$  não estão de acordo com o esperado.

Com a melhoria significativa dos ajustes verifica-se que a introdução da reação secundária é um passo necessário ao mecanismo, justificando assim a transição de 2<sup>a</sup> ordem presente na curva DSC.

#### 4.2.4 Modelo M4

O modelo M4, apresentado na figura 17, considera que a reação de degradação do HDPE tem como produtos finais voláteis, ceras e líquidos e que a reação secundária de degradação das ceras tem como produtos finais apenas voláteis. Os ajustes às curvas TG e DSC para este modelo estão representados na figura 18. As temperaturas características da curva TG são apresentadas na tabela 18. Paralelamente, na tabela 19 estão presentes as constantes cinéticas e na tabela 20 as constantes entálpicas estimadas para este modelo.

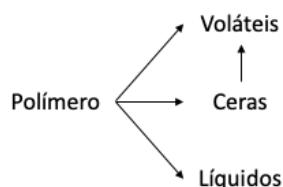


Figura 17 – Modelo M4

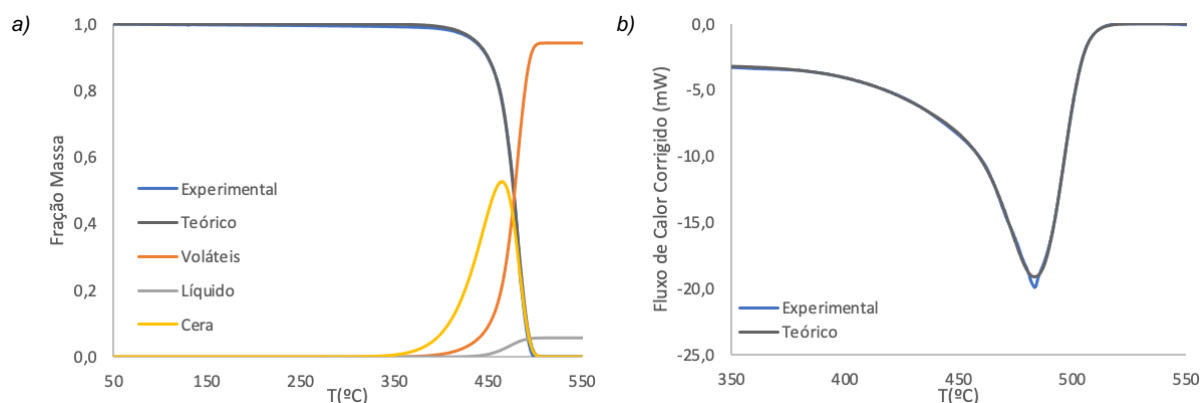


Figura 18 – Ajuste da curva TG (a) e curva DSC (b) entre os valores experimentais e teóricos para o modelo M4

Tabela 18 – Temperaturas características da curva TG para o modelo M4

$T_{5\%}$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	$T_{95\%}$ (°C)
436,3	483,4	494,7

Tabela 19 – Constantes cinéticas estimadas para o modelo M4, para  $T_{ref} = 350$  °C

Reação	$E_a$ (kJ/mol)	$k_{ref}$ (s <sup>-1</sup> )
Polímero → Voláteis	195,82	$4,68 \times 10^{-6}$
Polímero → Cera	163,47	$5,54 \times 10^{-5}$
Polímero → Líquido	410,72	$3,87 \times 10^{-9}$
Cera → Voláteis	410,66	$1,56 \times 10^{-8}$

Tabela 20 – Constantes entálpicas estimadas para o modelo M4

$\Delta H_{desp}$ Polímero (J/g)	$\Delta H_{desp}$ Cera (J/g)	$C_p$ Polímero (J/K.g)	$C_p$ Cera (J/K.g)	$\tau$ (s)
189,3	347,5	1,86	1,80	24,3

A curva TG (figura 18 a)) apresenta um bom ajuste aos dados experimentais, sendo que as temperaturas características se encontram no intervalo identificado para cada uma delas.

A curva DSC (figura 18 b)) apresenta igualmente um bom ajuste. Os valores estimados de  $\Delta H_{desp}$  apresentam valores abaixo do esperado, de acordo com a literatura, porém apresentam valores semelhantes ao modelo M3. Os valores estimados de  $C_p$  apresentam valores ligeiramente acima do esperado, sendo o valor do  $C_p$  do polímero semelhante ao do modelo M3.

O modelo M4, à semelhança do modelo M3, apresenta um bom ajuste às duas curvas. Por outro lado, a forma como o tipo de ajuste está a ser feito não tem em conta os produtos finais que sejam eliminados do sistema assim que formados, por esse motivo, apesar da reação secundária formar produtos finais diferentes os valores estimados são idênticos.

#### 4.2.5 Modelo M5

O modelo proposto mais complexo é o modelo M5, apresentado na figura 19. Este modelo considera que a reação de degradação do HDPE tem como produtos finais voláteis, ceras e líquidos e que a reação secundária de degradação das ceras que tem como produtos finais voláteis e líquidos. Os ajustes às curvas TG e DSC para este modelo estão representados na figura 20. As temperaturas características da curva TG são apresentadas na tabela 21. Paralelamente, na tabela 22 estão presentes as contantes cinéticas e na tabela 23 as constantes entálpicas estimadas para este modelo.

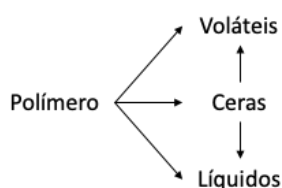


Figura 19 – Modelo M5

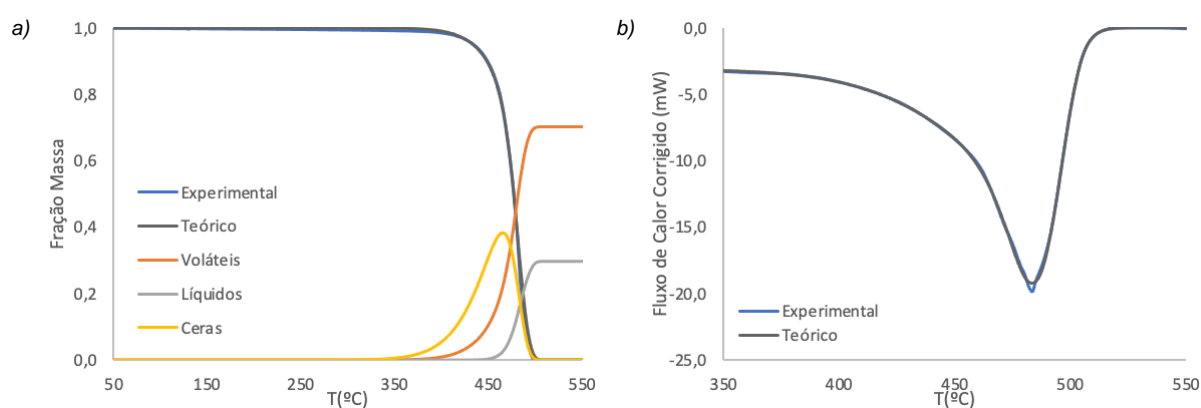


Figura 20 – Ajuste da curva TG (a) e curva DSC (b) entre os valores experimentais e teóricos para o modelo M5

Tabela 21 – Temperaturas características da curva TG para o modelo M5

T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	T <sub>95%</sub> (°C)
434,0	483,4	494,7

Tabela 22 – Constantes cinéticas estimadas para o modelo M5, para T<sub>ref</sub> = 350 °C

Reação	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	k <sub>ref</sub> (s <sup>-1</sup> )
Polímero → Voláteis	197,97	5,16×10 <sup>-6</sup>
Polímero → Cera	149,77	4,69×10 <sup>-5</sup>
Polímero → Líquido	824,26	1,84×10 <sup>-15</sup>
Cera → Voláteis	418,45	9,79×10 <sup>-9</sup>
Cera → Líquido	488,61	5,13×10 <sup>-10</sup>

Tabela 23 – Constantes entálpicas estimadas para o modelo M5

ΔH <sub>desp</sub> Polímero (J/g)	ΔH <sub>desp</sub> Cera (J/g)	C <sub>p</sub> Polímero (J/K.g)	C <sub>p</sub> Cera (J/K.g)	τ (s)
251,9	318,1	1,85	1,86	24,6

A curva TG (figura 20 a)) apresenta um bom ajuste aos dados experimentais, sendo que as temperaturas características se encontram no intervalo identificado para cada uma delas.

A curva DSC (figura 20 b)) apresenta igualmente um ótimo ajuste. Os valores estimados de ΔH<sub>desp</sub> apresentam valores abaixo do esperado, de acordo com a literatura, mas ligeiramente acima dos valores dos modelos M3 e M4. Os valores estimados de C<sub>p</sub> apresentam valores ligeiramente acima do esperado, sendo o valor do C<sub>p</sub> do polímero semelhante aos dos modelos M3 e M4.

Para o modelo M5, o conjunto dos ajustes é muito bom, o que seria esperado uma vez que é o modelo com maior número de graus de liberdade.

#### 4.2.6 Modelo M6

O modelo M6, apresentado na figura 21, considera que a reação de degradação do HDPE tem como produtos finais voláteis e ceras e que a reação secundária de degradação das ceras como produtos finais apenas voláteis. Os ajustes às curvas TG e DSC para este modelo estão representados na figura 22. As temperaturas características da curva TG são apresentadas na tabela 24. Paralelamente, na tabela 25, estão presentes as constantes cinéticas e na tabela 26 as constantes entálpicas estimadas para este modelo.

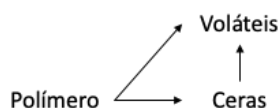


Figura 21 – Modelo M6

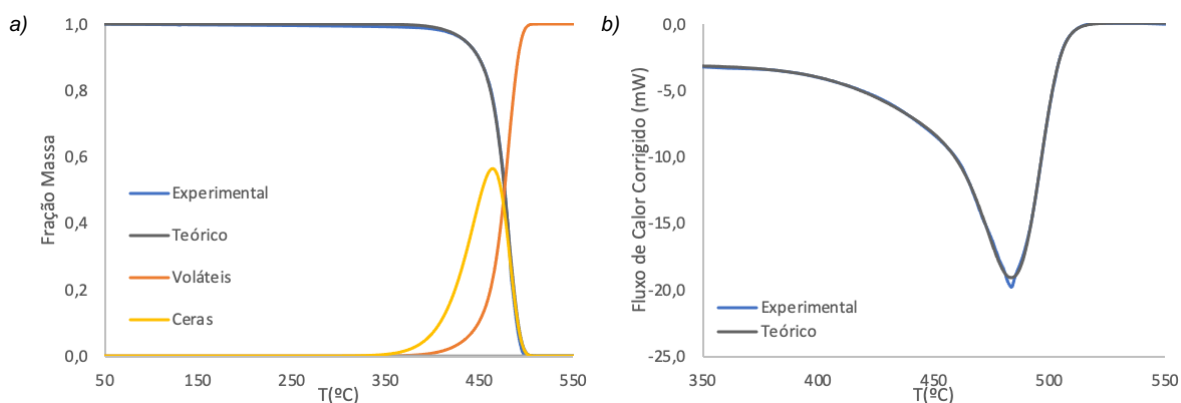


Figura 22 – Ajuste da curva TG (a) e curva DSC (b) entre os valores experimentais e teóricos para o modelo M6

Tabela 24 – Temperaturas características da curva TG para o modelo M6

$T_{5\%}$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	$T_{95\%}$ (°C)
434,6	483,4	494,7

Tabela 25 – Constantes cinéticas estimadas para o modelo M6, para  $T_{ref} = 350$  °C

Reação	$E_a$ (kJ/mol)	$k_{ref}$ (s <sup>-1</sup> )
Polímero → Voláteis	202,64	$4,72 \times 10^{-6}$
Polímero → Cera	175,01	$4,86 \times 10^{-5}$
Cera → Voláteis	404,06	$1,93 \times 10^{-8}$

Tabela 26 – Constantes entálpicas estimadas para o modelo M6

$\Delta H_{desp}$ Polímero (J/g)	$\Delta H_{desp}$ Cera (J/g)	$C_p$ Polímero (J/K.g)	$C_p$ Cera (J/K.g)	$\tau$ (s)
170,1	345,67	1,88	1,91	23,4

A curva TG (figura 22 a)) apresenta um bom ajuste aos dados experimentais, sendo que as temperaturas características se encontram no intervalo identificado para cada uma delas.

A curva DSC (figura 22 b)) apresenta igualmente um bom ajuste. O valor de  $\Delta H_{desp}$  apresenta um valor abaixo do esperado, mesmo em comparação com os restantes modelos propostos, enquanto o  $C_p$  apresenta um valor ligeiramente acima do esperado.

Comparando com o modelo M6 como o modelo M4, em que a diferença é a reação que origina como produto final o líquido a partir do polímero, os ajustes obtidos são idênticos, o que pode significar que a existência de um grau de liberdade adicional não traduz uma melhoria do ajuste.



#### 4.2.7 Modelo M7

O modelo M7 é um dos modelos propostos mais simples, apresentado na figura 23. Este modelo considera que a reação de degradação do HDPE tem como produtos finais apenas ceras e que a reação secundária de degradação das ceras tem como produtos finais apenas voláteis. Os ajustes às curvas TG e DSC para este modelo estão representados na figura 24. As temperaturas características da curva TG são apresentadas na tabela 27. Paralelamente, na tabela 28, estão presentes as constantes cinéticas e na tabela 30 as constantes entálpicas estimadas para este modelo.

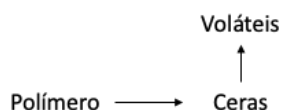


Figura 23 – Modelo M7

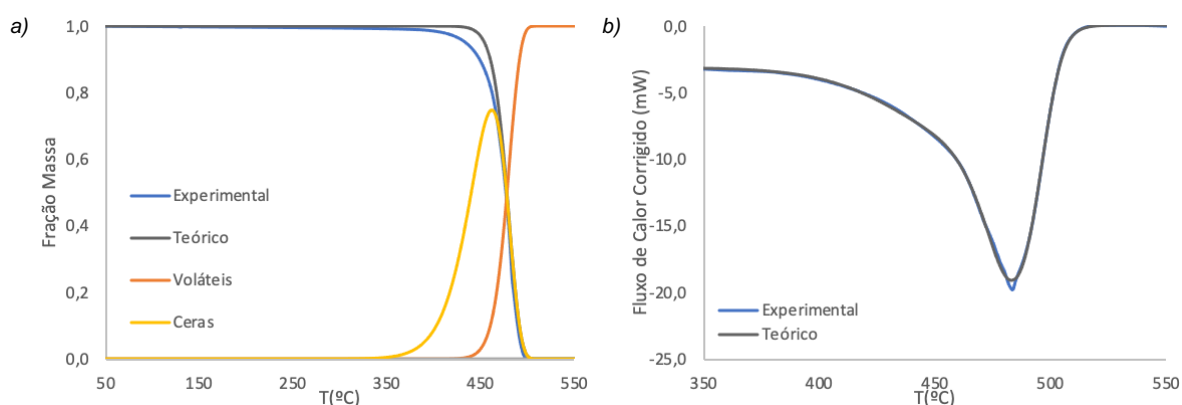


Figura 24 – Ajuste da curva TG (a) e curva DSC (b) entre os valores experimentais e teóricos para o modelo M7

Tabela 27 – Temperaturas características da curva TG para o modelo M7

$T_{5\%}$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	$T_{95\%}$ (°C)
454,8	483,0	495,0

Tabela 28 – Constantes cinéticas estimadas para o modelo M7, para  $T_{ref} = 350$  °C

Reação	$E_a$ (kJ/mol)	$k_{ref}$ (s <sup>-1</sup> )
Polímero → Cera	193,79	$5,06 \times 10^{-5}$
Cera → Voláteis	397,97	$2,27 \times 10^{-8}$

Tabela 29 – Constantes entálpicas estimadas para o modelo M7

$\Delta H_{desp}$ Polímero (J/g)	$\Delta H_{desp}$ Cera (J/g)	$C_p$ Polímero (J/K.g)	$C_p$ Cera (J/K.g)	$\tau$ (s)
134,3	315,5	1,89	1,89	24,5

A curva TG (figura 24 a)) não apresenta um bom ajuste aos dados experimentais, sendo que a temperatura 5% é demasiado elevada.

A curva DSC (figura 24 b)) apresenta um bom ajuste. Os valores estimados de  $\Delta H_{desp}$  apresentam valores abaixo do esperado, mesmo em comparação com os restantes modelos propostos, enquanto o  $C_p$  apresenta valores ligeiramente acima do esperado.

Comparando o modelo M7 com o modelo M6, sendo a diferença entre eles a reação que origina como produto final os voláteis a partir do polímero, o modelo M7 apresenta um pior ajuste à curva TG. Isto traduz que as reações de formação de produtos voláteis são necessárias para que se consiga um bom ajuste tanto na curva DSC como na curva TG.

### 4.3 Comparação entre modelos

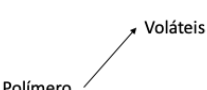
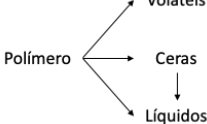
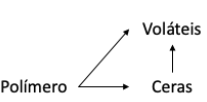
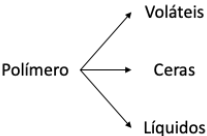
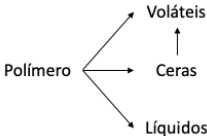
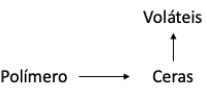
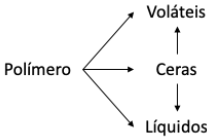
De modo a fazer uma comparação entre os ajustes dos vários modelos na tabela 30 estão apresentados os valores da função objetivo (FO) de cada um deles.

De acordo com os valores obtidos da função objetivo é possível concluir que o modelo em que se consegue um melhor ajuste é o modelo M5, o que seria de esperar uma vez que é o que apresenta um maior número de graus de liberdade do sistema.

Por outro lado, tanto os modelos M3, M4 e M5 podem representar o mecanismo de degradação do HDPE, uma vez que apresentam valores da FO semelhantes.

O modelo M6 apesar de apresentar um valor de FO baixo, não deve ser considerado uma vez que não tem líquidos como produto final.

Tabela 30 – Comparação dos valores da FO para os vários modelos

Modelo	FO	Modelo	FO	Modelo	FO
M1 	390,9	M3 	7,94	M6 	7,95
M2 	364,9	M4 	7,84	M7 	17,67
		M5 	7,30		

Na tabela 31 são apresentados os valores obtidos para as constantes entálpicas estimadas para cada um dos modelos com os valores da FO mais baixos.

Tabela 31 – Comparação entre constantes entálpicas estimadas para os modelos M3, M4 e M5

Modelo	$\Delta H_{desp}$ Polímero (J/g)	$\Delta H_{desp}$ Cera (J/g)	$C_p$ Polímero (J/K.g)	$C_p$ Cera (J/K.g)
M3	190,8	346,2	1,87	1,87
M4	189,3	347,5	1,86	1,80
M5	251,9	318,1	1,85	1,86

Tendo em conta os valores apresentados na tabela 31 é possível verificar que:

- A entalpia de despolimerização do HDPE está entre os 189,3 e 251,9 J/g;
- A entalpia de despolimerização das ceras está entre 318,1 e os 347,5 J/g, sendo por isso mais elevada que a do polímero;
- A capacidade calorífica do HDPE está entre 1,85 e 1,87 J/K.g;
- A capacidade calorífica da cera está entre 1,80 e 1,87 J/K.g

## 5 Conclusões e trabalhos futuros

Neste capítulo, inicialmente, serão apresentadas algumas das principais conclusões do trabalho apresentado e, no final, serão sugeridos alguns trabalhos para o futuro.

O principal objetivo deste trabalho foi estudar o mecanismo reacional por detrás da degradação térmica do polietileno de alta densidade puro e obter as constantes cinéticas e entálpicas para esse mesmo processo, recorrendo à análise termogravimétrica e à calorimetria diferencial de varrimento.

Com base nas curvas TG e DSC obtidas experimentalmente é possível verificar que a degradação térmica do HDPE ocorre em um só passo, uma vez que só existe um pico endotérmico associado a uma perda de massa. É ainda possível identificar na curva DSC uma região em que existe uma transição de 2ª ordem, uma vez que existe um consumo de energia sem que exista perda de massa associada.

Dos modelos propostos é possível verificar que o modelo que provavelmente melhor descreve a reação de pirólise do HDPE é o modelo M5, uma vez que apresenta o menor valor da função objetivo. Neste modelo, o polímero degrada-se em voláteis, líquidos e ceras, existindo ainda duas reações secundárias em que existe a degradação da cera em voláteis e líquidos. É ainda possível verificar que existem mais dois modelos prováveis de ocorrer, sendo eles os modelos M3 e M4, uma vez que apresentam igualmente valores baixos para a função objetivo.

No modelo M5 o primeiro produto a ser formado pela reação de degradação do polímero é a cera, que apresenta uma energia de ativação de 149,77 kJ/mol e uma constante de velocidade reacional de referência de  $4,69 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Para os voláteis e líquidos a energia de ativação obtida foi de, respetivamente, 197,97 kJ/mol e 824,26 kJ/mol, e a constante de velocidade reacional de referência obtida foi de, respetivamente,  $5,16 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  e  $1,84 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ . De acordo com o modelo, para a entalpia de despolimerização do HDPE foi estimado o valor de 251,9 J/g e para a capacidade calorífica foi de 1,85 J/K.g, no entanto estes valores não se enquadram nos valores obtidos por outros autores.

De modo a dar continuidade ao trabalho desenvolvido nesta tese são sugeridos os seguintes tópicos para trabalhos futuros:

- Fazer a caracterização dos voláteis obtidos, de modo a ser possível o cálculo do rendimento de voláteis e de líquidos;
- Repetir o ensaio para amostras de resíduos de HDPE;
- Alterar as condições reacionais, entre elas: Variar a velocidade de aquecimento, variar a velocidade de fluxo de  $\text{N}_2$ , utilizar uma atmosfera de  $\text{H}_2$ .

## 6 Referências

1. Geyer, R., Jambeck, J. R. & Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. 25–29 (2017).
2. Aguado, J. & Serrano, D. P. *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*. (RSC, 1999). doi:10.1007/978-3-319-19485-1
3. Peacock, A. J. *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties and Applications*. CRC Press (CRC Press, 2000).
4. Hersztek, M. M. & Kopeć, K. G. M. Degradation of Polyethylene and Biocomponent-Derived Polymer Materials: An Overview. *J. Polym. Environ.* **27**, 600–611 (2019).
5. Scheirs, J. & Kaminsky, W. *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics*. (John Wiley & Sons, 2006). doi:10.1016/s1351-4180(06)71853-0
6. Perugini, F., Mastellone, M. L. & Arena, U. A life cycle assessment of mechanical and feedstock recycling options for management of plastic packaging wastes. *Environ. Prog.* **24**, 137–154 (2005).
7. Smith, W. F. *Foundations of Materials Science and Engineering*. (McGraw-Hill, 2004).
8. Harper, C. A. *Handbook of Plastics, elastomers & composites. Plastics Materials and Processes* (McGraw-Hill, 2003). doi:10.1002/0471459216.app10
9. Malpass, D. *Introduction to Industrial Polyethylene*. (John Wiley & Sons, Scrivener Publishing LCC, 2010).
10. PlasticsEurope. Plastics – the Facts 2018. *Plastics – the Facts 2018* 38 (2018). Available at: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/619-plastics-facts-2018>. (Accessed: 29th August 2020)
11. PlasticsEurope. Plastics – the Facts 2019. *PlasticsEurope* (2019). Available at: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/1804-plastics-facts-2019>. (Accessed: 29th August 2020)
12. Aguado, J., Serrano, D. P. & Escola, J. M. Fuels from Waste Plastics by Thermal and Catalytic Processes: A Review. 7982–7992 (2008). doi:10.1021/ie800393w
13. Maczulak, A. *WASTE TREATMENT: Reducing Global Waste*. (Facts On File, Inc., 2010).
14. Charlottenburg, A. & Rosenheim, H. FACT SHEET JUL 2020 - European Bioplastics. (2020). Available at: [https://docs.european-bioplastics.org/publications/bp/EUBP\\_BP\\_Mechanical\\_recycling.pdf](https://docs.european-bioplastics.org/publications/bp/EUBP_BP_Mechanical_recycling.pdf). (Accessed: 29th August 2020)
15. WRAP UK. *Creating markets for recycled resources Develop a food grade HDPE recycling process*. (2005).
16. Canevarolo Jr., S. V. *Ciência dos polímeros*. (Artiber Editora Ltda., 2006).
17. Bhuiyan, A. L. Some problems encountered with degradation mechanisms of addition polymers. in *Advances in Polymer Science* 43–65 (182AD). doi:10.1007/bfb0038531
18. Singh, R. K., Ruj, B., Sadhukhan, A. K. & Gupta, P. Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 1: Effect of temperature, product optimization, and degradation mechanism. *J. Environ. Manage.* **239**, 395–406 (2019).
19. Uddin, A. & Muraw, K. Thermal degradation of polyethylene mixed with poly(vinyl chloride) and poly(ethyleneterephthalate). **53**, 111–117 (1996).
20. Peterson, J. D., Vyazovkin, S. & Wight, C. A. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly (propylene). 775–784 (2001).
21. Price, D. M., Hourston, D. J. & Dumont, F. Thermogravimetry of Polymers. in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* 8094–8105 (2000).
22. Canevarolo, S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. (Artiber Editora Ltda, 2017).
23. Widmann, G. *Interpreting TGA curves*. (2001).
24. Como interpretar Curvas de TGA e DSC. Available at: <http://www.analisestermicas.com.br/como-interpretar-curvas-de-tga-e-dsc/>. (Accessed: 28th August 2020)
25. Zhao, L., Guo, Z., Cao, Z., Zhang, T. & Fang, Z. Thermal and thermo-oxidative degradation of high density polyethylene / fullerene composites. *Polym. Degrad. Stab.* **98**, 1953–1962 (2013).
26. Singh, R. K., Ruj, B., Sadhukhan, A. K. & Gupta, P. A TG-FTIR investigation on the co-pyrolysis of the waste HDPE, PP, PS and PET under high heating conditions. *J. Energy Inst.* **93**, 1020–1035 (2020).

27. Kunwar, B., Moser, B. R., Chandrasekaran, S. R., Rajagopalan, N. & Sharma, B. K. Catalytic and thermal depolymerization of low value post-consumer high density polyethylene plastic \*. *Energy* **111**, 884–892 (2016).
28. Wu, J. *et al.* TG / FTIR analysis on co-pyrolysis behavior of PE , PVC and PS. *Waste Manag.* **34**, 676–682 (2014).
29. Cuadri, A. A. The effect of thermal and thermo-oxidative degradation conditions on rheological , chemical and thermal properties of HDPE. *Polym. Degrad. Stab.* **141**, 11–18 (2017).
30. Seo, Y., Lee, K. & Shin, D. Investigation of catalytic degradation of high- density polyethylene by hydrocarbon group type analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **70**, 383–398 (2003).
31. Sustaita-rodríguez, J. M., Medellín-rodríguez, F. J., Olvera-mendez, D. C., Gimenez, A. J. & Luna-barcenas, G. Thermal Stability and Early Degradation Mechanisms of High- Density Polyethylene , Polyamide 6 ( Nylon 6 ), and Polyethylene Terephthalate. *Polym. Eng. Sci.* **59**, 2016–2023 (2019).
32. Costa, C. S., Muñoz, M., Ribeiro, M. R. & Silva, J. M. A thermogravimetric study of HDPE conversion under a reductive atmosphere. *Catal. Today* 0–1 (2020). doi:10.1016/j.cattod.2020.07.021
33. Csukás, B. *et al.* Simplified dynamic simulation model of plastic waste pyrolysis in laboratory and pilot scale tubular reactor. *Fuel Process. Technol.* **106**, 186–200 (2013).
34. Murata, K., Hirano, Y. & Sakata, Y. Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **65**, 71–90 (2002).
35. Park, J. W., Oh, S. C., Lee, H. P., Kim, H. T. & Yoo, K. O. Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of Polymer Using a Dynamic Model. **17**, (2000).
36. Aboulkas, A., El, K. & Bouadili, A. El. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene . Part I : Pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Convers. Manag.* **51**, 1363–1369 (2010).
37. Elordi, G., Lopez, G., Olazar, M., Aguado, R. & Bilbao, J. Product distribution modelling in the thermal pyrolysis of high density polyethylene. *J. Hazard. Mater.* **144**, 708–714 (2007).
38. Coelho, A. *et al.* Catalytic degradation of low and high density polyethylenes using ethylene polymerization catalysts: Kinetic studies using simultaneous TG/DSC analysis. *Appl. Catal. A Gen.* **374**, 170–179 (2010).
39. Horvat, N. & Ng, F. T. T. Tertiary polymer recycling : study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel. **78**, 459–470 (1999).
40. Westerhout, R. W. J., Waanders, J., Kuipers, J. A. M. & Van Swaaij, W. P. M. Kinetics of the low-temperature pyrolysis of polyethene, polypropene, and polystyrene modeling, experimental determination, and comparison with literature models and data. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 1955–1964 (1997).
41. Conesa, J. A., Marcilla, A., Font, R. & Caballero, J. A. Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **36**, 1–15 (1996).
42. Al-Salem, S. M. & Lettieri, P. Kinetic study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis. *Chem. Eng. Res. Des.* **88**, 1599–1606 (2010).
43. Westerhout, R. W. J., Waanders, J., Kuipers, J. A. M. & Van Swaaij, W. P. M. Recycling of polyethene and polypropene in a novel bench-scale rotating cone reactor by high-temperature pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 2293–2300 (1998).
44. Costa, P. *et al.* Study of the Pyrolysis Kinetics of a Mixture of Polyethylene , Polypropylene , and Polystyrene. 6239–6247 (2010). doi:10.1021/ef101010n
45. O'NEILL, M. J. Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry I . *Anal. Chem.* **38**, 1331–1336 (1966).
46. Kodre, K., Attarde, S., Yendhe, P., Patil, R. & Barge, V. Differential Scanning Calorimetry: A Review. *J. Pharm. Anal.* **3**, 11–22 (2014).
47. Esposito, M., Sayer, C., Henrique, P. & Arau, H. De. In-Line Monitoring of Emulsion Polymerization Reactions Combining Heat Flow and Heat Balance Calorimetry. *Macromol. React. Eng* **4**, 682–690 (2010).
48. Korber, F., Hauschild, K., Winter, M. & Fink, G. Reaction Calorimetric Investigation of the Propylene Slurry Phase Polymerization with a Silica-Supported Metallocene / MAO Catalyst. 3323–3328 (2001).
49. Kishore, K. & Prasad, G. Thermo-chemical interpretation of polymer degradation. **130**, 125–130 (1980).
50. Gaur, U. & Wunderlich, B. Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules . II . Polyethylene. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10**, 119–152 (1981).
51. MARK, J. E. *POLYMER DATA HANDBOOK*. (Oxford University Press, Inc., 1999).

52. Bestul, A. B. & Chang, S. S. Heat Capacities of Polyethylene from 2 to 360 K . I . Standard Samples of Linear and Branched Polyethylene Whole Polymer. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). **77**, 395–405 (1973).
53. LIU, D. & ZHONG, C. Modeling of the Heat Capacity of Polymers with the Variable. *Polym. Journal*, **34**, 954–961 (2002).
54. Jessup, R. S. The Heat and Free Energy of Polymerization of Ethylene. *J. Chem. Phys* **16**, 661–664 (1948).
55. Ivin, K. J. & Dainton, F. S. Changes of entropy and heat content during polymerization. *Nature*, **162**, 331–348 (1948).
56. Roberts, D. E. Heats of Polymerization . A Summary of Published Values and Their Relation to Structure. *J. Res. Natl. Bureau Stand.* **44**, 221–232 (1950).
57. Ostrovsky, V. E. COMBINED USE OF CALORIMETRIC AND ADSORPTION KINETIC METHODS FOR THE STUDY OF THE MECHANISMS OF CATALYTIC PROCESSES. *J. of Therm. Anal.* **14**, 27–43 (1978).