

## **Plastics in the ocean - A thermochemical solution**

**Pedro Miguel Pereira da Silva**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

### **Engenharia Química**

Orientadores/Supervisores: Prof. Maria Amélia Nortadas Duarte de Almeida Lemos

Prof. Francisco Manuel da Silva Lemos

### **Júri**

Presidente: Prof. Isabel Maria Delgado Jana Marrucho Ferreira

Vogais: Prof. Maria de Fátima Guerreiro Coelho Soares Rosa

Prof. Francisco Manuel da Silva Lemos

**Outubro 2022**

# Agradecimentos

Em primeiro lugar, tenho de agradecer ao meu mais que tudo, à minha Rita, por todas as vezes que me chateaste para continuar, por todas as voltinhas para espairecer da tese, por todas as idas ao trabalho da menina para me obrigar a mim mesmo a trabalhar, por ouvires todas as minhas queixas e aceites, mesmo quando não percebias nada, mas acima de tudo, por seres tu.

Em segundo, mas não menos importante, aos meus pais, por tudo o que têm feito desde que entrei na faculdade, a começar pelas chamadas à atenção para estudar ou a ir às aulas, mas também por todo o apoio, por todas as vezes que perguntaram se precisava de alguma coisa, por todos os leites com chocolate ao quarto, por todas as boleias ao técnico.

Mana, óbvio que não me esqueci de ti, obrigado pela preocupação permanente, pela irmã “chata” que és, mas acima de tudo, por seres a melhor irmã do mundo.

Obrigado também aos meus manos Teobaldi e Sedro, por me convencerem sempre a ir mais um quando eu sabia que já não podia.

A vocês, Nardes, Feti, Cris, Machona, Zé e obviamente tu Toni, por todas as cartadas mandadas em civil e por todas as lendárias casas da Nardes.

Campa, Mira e Sérgio, não me esqueço de vocês meus putos, estão sempre aqui no coração.

Aos meus Orientadores, Maria Amélia Lemos e Francisco Lemos, por todo o apoio prestado ao longo deste período.

Por último, ao Técnico por estes últimos 5 anos.

# Resumo

O plástico encontra-se em todo o nosso quotidiano. As embalagens e os sacos representam os maiores mercados de uso final destes polímeros, contudo, os resíduos a estes associados têm tido um crescimento exponencial, que têm contribuído para uma poluição sem precedentes, principalmente nos oceanos. Nesta dissertação foram realizados estudos de degradação térmica ao polietileno de alta densidade (HDPE), com e sem ação do mar. Para tal, estudou-se a sua pirólise, proveniente de sacos da fruta, com recurso a um equipamento de calorimetria diferencial de varrimento termogravimétrico (TGA-DSC). Foi criado um ambiente controlado na doca de Oeiras, onde foram depositadas diversas amostras, as quais foram analisadas e posteriormente comparadas a outras amostras virgem. Os resultados demonstraram que, apesar de haver diferenças entre as amostras, os plásticos mantêm a sua integridade depois de coletados do mar e podem ser recuperados para outros fins. Foi também realizado um estudo cinético, onde se obtiveram a energia de ativação e a constante de velocidade, contudo concluiu-se que o modelo utilizado é demasiado simples perante a complexidade da reação. Os produtos desta reação foram sujeitos a um processo de cromatografia, para serem identificados os compostos resultantes. Concluiu-se que nos produtos gasosos se encontravam hidrocarbonetos C2 a C5, enquanto nos produtos líquidos os compostos eram mais pesados, de C6 a C12. Em suma, para haver um reaproveitamento destes materiais, estes devem ser sujeitos a processos de reciclagem semelhantes aos usados para o reprocessamento de materiais com o mesmo polímero, sendo possível uma economia circular destes resíduos.

**Palavras-chave:** Plástico, degradação térmica, Polietileno, estudo cinético, economia circular

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

# Abstract

Plastic is everywhere in our everyday life. Bags and packages represent the largest end-use markets for these polymers; however, the resulting residues have been experiencing an exponential growth worldwide, that have been contributing to an unprecedented pollution, especially in the oceans. In this dissertation several thermal degradations studies were carried to one of the most used polymers in the world, High-Density PolyEthylene (HDPE), with and without sea's actions. To this end, the thermal pyrolysis of this compound was studied, coming from plastic bags of the fruit, using a thermogravimetric-scanning differential-calorimetry device (TGA-DSC). A controlled environment was created at the Oeiras' dock, where several samples were deposited, which were analyzed and later compared to other virgin samples. The results showed that, despite certain differences, the plastics retain their integrity after being collected from the sea and can be recovered for other purposes. A kinetic study was carried out where the activation energy and the rate constant were calculated, however the model used was too simple regarding this reaction's complexity. The resulting products of the degradation reaction were subjected to a chromatography process to identify the resulting composts. It was concluded that in the gaseous products there were hydrocarbons from C2 to C5, while in the liquid products the compounds were heavier, from C6 to C12. In short, to reuse these materials, they must be subjected to recycling processes like those used for the reprocessing of materials with the same polymer, making it possible to build a circular economy for these wastes.

**Keywords:** Plastic, thermal degradation, Polyethylene, kinetic study, circular economy

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

# Glossário

AIBN - AzobisIsoButiroNitrila

BPO - Benzoyl PerOxide

CIS - Commonwealth of Independent States

CO - Monóxido de carbono

Defra - Department for Food, the Environment and Rural Affairs

DSC - Differential Scanning Calorimetry

DTG - Derivative ThermoGravimetry

$E_a$  - Energia de Ativação

EU27+3 - European Union + Norway, Switzerland and United Kingdom

FTIR - Fourier-Transform InfraRed

GNP - Graphene NanoPlatelets

$H_2$  - Hidrogénio

HDPE – High-Density PolyEthylene

$k_0$  - Fator pré-exponencial

KIT - Karlsruhe Institute of Technology

LDPE – Low-Density PolyEthylene

LLDPE - Linear Low-Density PolyEthylene

MDPE – Medium-Density PolyEthylene

$N_2$  - Azoto

NAFTA - North American Free Trade Agreement

NWPP - Non-Woven PolyPropylene

$n$  - Ordem da reação

ONG - Organização Não Governamental

PA - Poliamidas

PE - Polietileno

PET - PoliEtileno Tereftalato

PLLA - Poly(L-Lactide) Acid

PP - PoliPropileno

PVC - PolyVinyl Chloride

R - Constante dos gases perfeitos

$R^2$  - Coeficiente de determinação

RIC - Resin Identification Coding System

SU - Single-Use

$T_c$  - Temperatura de recristalização

$t_{exp}$  - Valores de tempo experimentais

TGA - ThermoGravimetry Analysis

$T_m$  - Temperatura de fusão

UE - União Europeia

UHMWPE - Ultra-High Molecular Weight PolyEthylene

$W_{exp}$  - Valores de massa experimentais

$X_c$  - Cristalinidade

XLPE - Cross-Linked PolyEthylene

$\beta$  - Taxa de aquecimento



(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

# Índice

Resumo .....	ii
Abstract.....	v
Glossário.....	vii
1. Introdução.....	1
1.1 Objetivo do trabalho.....	4
1.2 Organização da dissertação .....	5
2. Revisão Bibliográfica .....	6
2.1 Definição e os diferentes tipos de plástico .....	6
2.1.1 Polimerização.....	7
2.1.1.1 Polimerização radicalar .....	8
2.1.1.2 Polimerização iónica.....	9
2.1.1.3 Polimerização coordenativa .....	9
2.1.2 Policondensação .....	10
2.1.3 Polietileno.....	11
2.1.3.1 HDPE vs LDPE.....	12
2.2 Produção mundial de plástico.....	13
2.3 Poluição causada pela crescente produção .....	16
2.4 Economia circular .....	18
2.4.1 Tratamento dos resíduos plásticos .....	20
2.4.2 Reciclagem química.....	23
2.4.2.1 Pirólise .....	24
2.5 Métodos de análise.....	28
2.5.1 Análise TermoGravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	28
2.5.1.1 Outros estudos .....	30
2.5.2 Modelação cinética .....	33
2.5.2.1 Outros estudos .....	35
3. Procedimento e aparelhagem experimental .....	38
3.1 Material em estudo .....	38
3.2 TGA e DSC .....	40

3.2.1 Condições operatórias dos ensaios .....	42
3.3 Reator .....	43
3.3.1 Condições operatórias .....	44
3.4 Cromatografia gasosa.....	44
3.5 Cromatografia gasosa para os líquidos .....	45
4. Resultados e discussão.....	46
4.1 Análise TGA-DSC .....	46
4.1.1 Resultados da análise TGA-DSC.....	47
4.1.1.1 Diferentes partes do saco.....	47
4.1.1.2 Diferentes taxas de aquecimento .....	49
4.1.1.3 Uso de catalisador.....	50
4.1.1.4 Amostras recolhidas do mar .....	55
4.1.2 Parâmetros cinéticos.....	63
4.1.2.1 Velocidades de varrimento diferentes .....	63
4.1.2.2 Com catalisador.....	64
4.1.2.3 Amostras do mar .....	66
4.2 Análise cinética com recurso ao reator.....	67
4.3 Análise de cromatografia .....	71
4.3.1 Cromatografia gasosa ao gás .....	72
4.3.2 Cromatografia gasosa ao líquido .....	74
5. Conclusões e perspetivas futuras .....	77
6. Referências .....	80

## Índice de figuras

Figura 1 - Principais mercados de plástico, em 2020, na Europa. Adaptado de <sup>[2]</sup> .....	1
Figura 2 - Distribuição dos diversos tipos de polímeros, na Europa, em 2020. Adaptado de <sup>[2]</sup> .....	2
Figura 3 - Principais resíduos encontrados nos oceanos. Adaptado de <sup>[9]</sup> .....	4
Figura 4 - Estruturas do eteno (esquerda) e do polietileno (direita).....	11
Figura 5 - Evolução da produção anual de plástico. Adaptado de <sup>[38]</sup> .....	14
Figura 6 - Distribuição mundial da produção de plásticos. Adaptado de <sup>[2]</sup> .....	14
Figura 7 - Produção de plásticos na Europa no período 2016-2020. Adaptado de <sup>[2]</sup> .....	15

Figura 8 - Distribuição percentual da produção de plásticos na Europa por país. Todos os países representados apresentam pelo menos uma produção anual de 3 Mton. Adaptado de [2] .....	15
Figura 9 - Dados e previsões da produção e da capacidade de polietileno. Adaptado de [39] .....	16
Figura 10 - Distribuição dos maiores poluidores mundialmente, em 2018. Adaptado de [7] .....	17
Figura 11 - Representação das etapas da economia circular. Adaptado de [50] .....	19
Figura 12 - Evolução anual na EU27+3 dos destinos dos plásticos coletados em 2020. A linha a laranja representa a quantidade de resíduos usada na recuperação de energia, enquanto a linha verde representa a quantidade de resíduos reciclada e a linha vermelha a que teve como fim aterros sanitários. Adaptado de [2] .....	21
Figura 13 - Comparação das emissões de carbono na formação de plásticos virgens vs plásticos reciclados da empresa Axpoly ®. Adaptado de [62] .....	23
Figura 14 - Representação gráfica da obtenção da $T_{onset}$ e da $T_{máx}$ . Adaptado de [80] .....	29
Figura 15 - Exemplo de uma curva DSC. Adaptado de [81] .....	30
Figura 16 - Análises de TG do LDPE e do HDPE puros. O LDPE começa a sua degradação ligeiramente mais cedo, demonstrando uma menor estabilidade térmica. Adaptado de [83] .....	31
Figura 17 - Análises de TG às misturas de HDPE. Adaptado de [83] .....	31
Figura 18 - Análises de TG às misturas de LDPE. Os aditivos usados tratavam-se de Master-Bi (MB), Cornplast (C) e de Bioeffect (B). Adaptados de [83] .....	31
Figura 19 - Curvas de TGA e DTG do HDPE puro. Adaptado de [84] .....	32
Figura 20 - Curvas de TGA e DTG do PLLA puro. Adaptado de [84] .....	32
Figura 21 - Sacos de plástico utilizados nos ensaios .....	38
Figura 22 - Exemplo de uma amostra usada nos ensaios .....	39
Figura 23 - Zeólito usado como catalisador em vários ensaios .....	39
Figura 24 - Equipamento de TGA-DSC. 1 - Computador; 2 - Perkin-Elmer STA 6000; 3 - Linha de $N_2$ .....	40
Figura 25 - Equipamento de refrigeração .....	40
Figura 26 - Balança analítica .....	41
Figura 27 - Cadinho de alumina usado nos ensaios .....	41
Figura 28 - Forno onde é colocado o cadinho de alumina com a amostra .....	42
Figura 29 - Perfil de temperaturas do equipamento .....	42
Figura 30 - Montagem dos ensaios de reator. 1 - Forno; 2 - Reator; 3 - Adaptador; 4 - Coletor; 5 - Condensador; 6 - Balão volumétrico; 7 - Termorregulador; 8 - Termopar; 9 - Display das temperaturas: 9.1 - Temperatura SetPoint; 9.2 - Temperatura do reator; 9.3 - Botões de programação; 10 - Temperatura do forno .....	43
Figura 31 - Equipamento de cromatografia gasosa com <i>plotter</i> para imprimir os cromatograma .....	44
Figura 32 - Equipamento de cromatografia gasosa usada para os líquidos, com o computador para obtenção dos resultados à esquerda e o cromatógrafo à direita .....	45
Figura 33 - Exemplo de uma curva de DTG e do Heat Flow Normalizado. Estas curvas são do ensaio da amostra virgem de HDPE 20 °C/min .....	46

Figura 34 - Exemplo de uma curva de degradação e obtenção da Tonset. Esta curva é do ensaio da amostra virgem de HDPE 20 °C/min .....	46
Figura 35 - Exemplo gráfico do método dos trapézios. Esta curva é pertencente aos resultados do ensaio da amostra virgem de HDPE 20 °C/min .....	47
Figura 36 - Diferentes zonas do saco: 1 – Zona prensada; 2 – Zona com corante; 3 – Zona normal .	48
Figura 37 - Curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) dos ensaios das diferentes zonas do saco.....	48
Figura 38 - Curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) dos ensaios a diferentes taxas de aquecimento .....	49
Figura 39 - Efeito do catalisador na reação. Adaptado de <sup>[97]</sup> .....	50
Figura 40 - Curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) dos ensaios com diferentes massas de catalisador .....	51
Figura 41 - Curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) dos ensaios com catalisador, sob diferentes taxas de aquecimento. A 20 °C/min, foi usada uma massa de 2,3 mg de catalisador, a 30 °C/min foi de 2,4 mg e a 100 °C/min também foi de 2,4 mg.....	52
Figura 42 - Gráfico representativo da equação de Arrhenius para um ensaio com catalisador e outro sem. Visto que o declive é $-EaR$ , o ensaio catalítico, como tem energia de ativação mais baixa, tem um declive menor .....	53
Figura 43 - Reação catalítica (1) vs Reação não catalítica (2). Gráfico referente aos ensaios 7, 8 e 9 .....	54
Figura 44 - Curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) dos ensaios com catalisador, para verificar desativação do mesmo .....	54
Figura 45 - Local onde se construiu o ambiente controlado de deposição dos plásticos.....	56
Figura 46 - Saco de rede da fruta do Pingo Doce, onde foram colocadas as amostras .....	56
Figura 47 - Saco das amostras depois de retirado do mar .....	57
Figura 48 - Comparação entre as curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) do ensaio virgem (sem ação do mar), com o ensaio em estudo .....	57
Figura 49 - Comparação entre as curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) dos ensaios com catalisador, com e sem ação do mar .....	58
Figura 50 - Comparação entre as curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) do ensaio 1 e da amostra do mar, a 20 °C/min .....	59
Figura 51 - Comparação entre as curvas de Heat Flow (esquerda) normalizado e de TGA (direita) dos ensaios a 50 °C/min, virgem e com ação do mar.....	60
Figura 52 - Comparação entre as curvas de Heat Flow (esquerda) normalizado e de TGA (direita) dos ensaios a 100 °C/min, virgem e com ação do mar.....	60
Figura 53 - Comparação entre as curvas de Heat Flow (esquerda) normalizado e de TGA (direita) dos ensaios a 20 °C/min com catalisador, virgem e com ação do mar .....	61
Figura 54 - Comparação entre as curvas de Heat Flow (esquerda) normalizado e de TGA (direita) dos ensaios com e sem ação do mar, a 50 °C/min, com catalisador .....	61

Figura 55 - Comparação entre as curvas de Heat Flow (esquerda) normalizado e de TGA (direita) dos ensaios com e sem ação do mar, a 100 °C/min, com catalisador .....	62
Figura 56 - Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 20 °C/min .....	63
Figura 57 - Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 40 °C/min .....	63
Figura 58 - Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 100 °C/min ....	64
Figura 59 – Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 20 °C/min, com uma massa de catalisador de 0,9 mg .....	65
Figura 60 - Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 20 °C/min, com uma massa de catalisador de 1,5 mg .....	65
Figura 61 - Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 20 °C/min, com uma massa de catalisador de 2,3 mg .....	65
Figura 62 - Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 20 °C/min, para as amostras do mar do dia 22-06.....	66
Figura 63 - Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 20 °C/min, para as amostras do mar do dia 09-07.....	67
Figura 64 - Curvas de aquecimento do ensaio branco e do modelo .....	68
Figura 65 - Calor fornecido ao longo do ensaio à amostra virgem .....	69
Figura 66 - Calor fornecido ao longo do ensaio à amostra de 22-06.....	70
Figura 67 - Calor fornecido ao longo do ensaio à amostra de 09-07.....	71
Figura 68 - Evolução do gás coletado ao longo de um ensaio de reator.....	72
Figura 69 - cromatograma do gás .....	73
Figura 70 - Evolução do líquido coletado ao longo de um ensaio de reator .....	74
Figura 71 - cromatograma do líquido .....	75

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Códigos de identificação dos diferentes polímeros e respectivas aplicações <sup>[14]</sup> .....	7
Tabela 2 - Propriedades físicas do LDPE e do HDPE .....	12
Tabela 3 - Vantagens e desvantagens do LDPE e do HDPE <sup>[30]</sup> .....	13
Tabela 4 - Fatores que mais influenciam o processo de pirólise <sup>[71]</sup> .....	26
Tabela 5 - Diferenças processuais entre os 3 tipos de pirólise <sup>[74]</sup> .....	27
Tabela 6 - Propriedades térmicas da análise de degradação do LDPE puro e dos nanocompósitos <sup>[82]</sup> .....	30
Tabela 7 - Métodos mais usados na obtenção dos parâmetros cinéticos <sup>[87]</sup> .....	34
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos recolhidos da literatura para a degradação térmica do HDPE.....	35
Tabela 9 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios às diferentes zonas do saco .....	48
Tabela 10 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios com diferentes taxas de aquecimento .....	49

Tabela 11 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios com diferentes massas de catalisador .....	51
Tabela 12 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios com catalisador, sob diferentes taxas de aquecimento .....	52
Tabela 13 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios com catalisador, para verificar desativação do mesmo.....	55
Tabela 14 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios virgem e com ação do mar .....	58
Tabela 15 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios virgem e com ação do mar .....	58
Tabela 16 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios 1 e das amostras de 9 de Julho .....	59
Tabela 17 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios a 50 e a 100 °C/min, com e sem ação do mar.....	60
Tabela 18 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos com e sem ação do mar, a 20 °C/min, com catalisador .....	61
Tabela 19 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação mais relevantes dos ensaios anteriores .....	62
Tabela 20 - Valores cinéticos para os ensaios a 20 °C/min, 40 °C/min e 100 °C/min .....	64
Tabela 21 - Valores cinéticos para os ensaios a 20 °C/min com diferentes massas de catalisador ....	66
Tabela 22 - Valores cinéticos para os ensaios a 20 °C/min para as amostras do mar dos dias 22-06 e 09-07.....	67
Tabela 23 - Parâmetros obtidos da equação 17 .....	68
Tabela 24 - Componentes presentes na amostra gasosa analisada.....	73
Tabela 25 - Componentes presentes na amostra líquida analisada.....	75

# 1. Introdução

Sem margem para dúvida, o plástico tem sido uma das invenções mais úteis das últimas décadas. Por mérito da sua capacidade como isolante térmico, diminuindo substancialmente perdas energéticas, ou da sua durabilidade, sendo um material que não corrói nem sofre oxidação e que requer uma manutenção bastante menos expressiva que vários outros materiais, estes polímeros são bastante usados na indústria e no quotidiano<sup>[1]</sup>.

Tais características têm levado a um elevado crescimento da sua produção ao longo dos anos, e a previsão é de que este continue de forma exponencial. Em 2020, estima-se que a produção mundial tenha sido de 367 Mton<sup>[2]</sup>, um valor cerca de 83,5% maior quando comparado ao valor de 2002, cerca de 200 milhões de toneladas<sup>[3]</sup>. Entre os maiores produtores, encontra-se em primeiro lugar a China, com cerca de 32% da produção mundial (117 milhões de toneladas), a NAFTA em segundo com 19% (70 Mton)<sup>[4]</sup>, sendo que a Europa aparece apenas em quarto lugar, com cerca de 15%, correspondentes a 55 Mton.

A indústria com maior preponderância é a do empacotamento, contando com cerca de 40,5% do plástico total, quer seja para embalagens domésticas ou industriais. Em segundo lugar, com cerca de 11,22 Mton (20,4%) das 55 Mton produzidas na Europa, está a construção, com estes materiais a serem usados quer para isolamento dos edifícios, para tubagens ou mesmo para revestimento de pisos. Na figura 1, pode-se observar, de uma forma estimada, a finalidade destes produtos, em 2020, na Europa<sup>[2]</sup>.

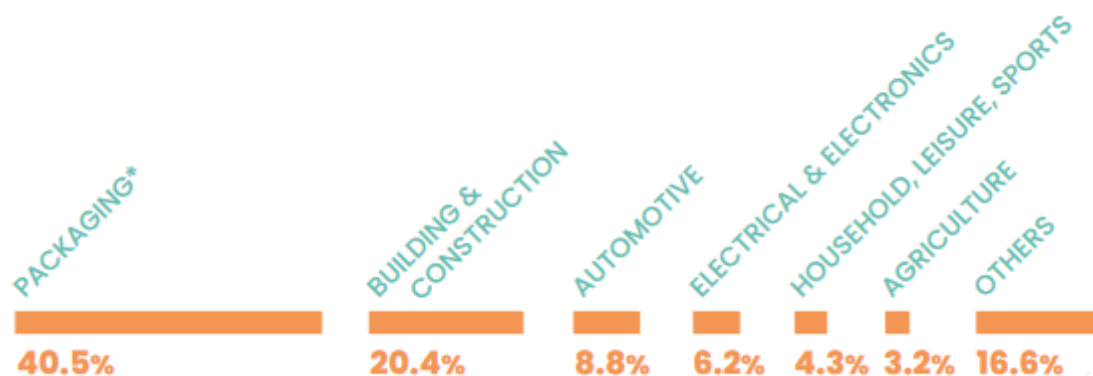


Figura 1 - Principais mercados de plástico, em 2020, na Europa. Adaptado de <sup>[2]</sup>

Entre os polímeros com maior importância, encontra-se o polietileno (PE), com cerca de 17,4%, que é bastante utilizado tanto em empacotamento de comida como em partes de automóveis. Este será o objeto de análise ao longo deste estudo. Na figura 2 apresenta-se a distribuição dos diversos tipos de plástico<sup>[2]</sup>.



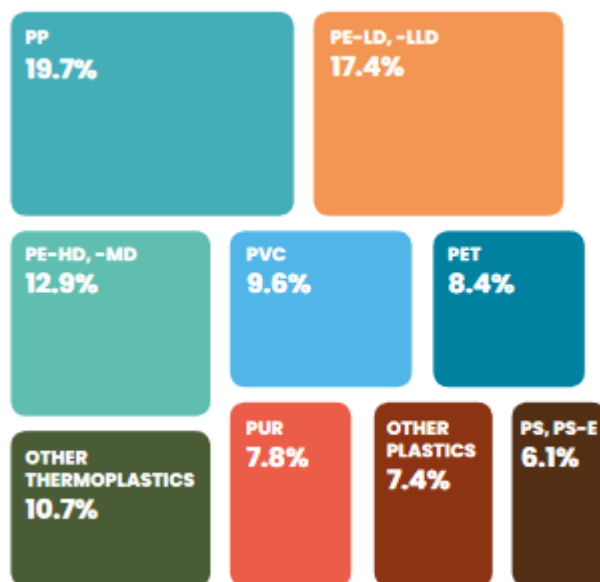


Figura 2 - Distribuição dos diversos tipos de polímeros, na Europa, em 2020. Adaptado de [2]

Em 2020, com a recente pandemia, estes sinais de crescimento mostraram um ligeiro abrandamento, cerca de 0,3%<sup>[2]</sup>. Contudo, com este abrandamento, houve uma produção desenfreada de equipamento de proteção pessoal *Single-Use* (SU) que resultou num agravamento da acumulação de plásticos nos oceanos.

Tendo em conta a importância do plástico no dia a dia, é impossível não pensar na sua consequente presença no meio ambiente, especialmente em ambiente marinho. Estes materiais têm criado uma contaminação exponencial dos oceanos. Além de serem resistentes à biodegradação, levando bastantes anos a terem uma completa degradação, são bastante leves, o que facilita o seu transporte, quer pelo vento ou pela ondulação. À medida que se degradam, começam a entrar na cadeia alimentar e até na água que chega a casa das populações, trazendo consequências que a longo prazo poderão ser bastante prejudiciais para a vida de todos os seres<sup>[5]</sup>.

Mais de metade da quantidade de lixo marítimo, cerca de 80%, tem origem terrestre<sup>[6]</sup>. Não há valores rigorosos para a quantidade de resíduos plásticos que vão parar ou já se encontram nos oceanos, contudo estima-se que cerca de 8 milhões de peças de plástico sejam despejadas diariamente, com este valor a aumentar de ano para ano<sup>[7]</sup>. Desde redes de pesca a copos, passando pelo recente problema das máscaras, todos estes materiais se encontram perdidos pelos oceanos. Com este problema emergente, têm sido bastantes os esforços para contrariar a tendência. O tratamento destes resíduos tem seguido um crescimento acentuado mundialmente, dando como exemplo os países pertencentes à União Europeia (UE), que recolheram 4,7 Mton a em 2006 e 10,2 Mton em 2020, um aumento de 117,7%. A recolha destes teve como fim a produção de energia, correspondente a uma fatia de 42%, a reciclagem, tanto química como física, com 34,6% e, por último, 23,4% dos plásticos que não poderiam ser tratados acabaram em aterros<sup>[2]</sup>.

Para diminuir as quantidades destinadas à deposição em aterros, uma economia circular aparece em primeiro plano, com a reciclagem em destaque. Este conceito presume que seja criado um sistema de reutilização/reciclagem dos resíduos provenientes de qualquer processo, onde os materiais resultantes são convertidos em novos produtos que possam ser comercializados.

Nem todos os materiais podem ser reciclados, pois este tratamento depara-se com adversidades na presença de certos aditivos, que de forma geral têm como finalidade uma estabilização das suas estruturas ou um melhoramento de certas características, sendo elas a rigidez, a durabilidade ou mesmo um aumento da tolerância à temperatura. Posto isto, a reciclagem química aparece como uma alternativa viável, pois possibilita a conversão destes em matérias-primas ou mesmo em produtos petrolíferos, por intermédio de processos catalíticos e térmicos<sup>[8]</sup>.

## 1.1 Objetivo do trabalho

Esta dissertação tem como intuito a investigação de uma forma diferente de reciclagem do plástico, a reciclagem química, de forma que seja possível uma integração dos resíduos deste numa economia circular. Para este efeito, foram colocadas amostras de sacos de plástico, mais especificamente de HDPE, num ambiente marinho controlado. Estas foram datadas aquando da sua colocação no mar e posteriormente foram retiradas periodicamente e levadas para laboratório para posterior análise e comparação com amostras virgem, ou seja, sem a influência de fatores externos, nomeadamente a salinidade, a ondulação do mar e até mesmo a radiação solar. Esta permanência pode, a longo prazo, alterar as características intrínsecas das amostras, dificultando ou mesmo impossibilitando qualquer tipo de reciclagem.

Para se perceber melhor esta influência, foi realizado um estudo que se debruça na pirólise térmica, tendo em mente uma possível reutilização destes resíduos como matérias-primas numa indústria petroquímica. O trabalho tem como essência o estudo cinético através de uma Análise Termogravimétrica (TGA), com Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) associada, recorrendo a diferentes velocidades de varrimento. Estes procedimentos são executados a amostras secas, ou seja, amostras de plástico que não foram sujeitas a qualquer tipo de ação do mar de modo a comparar com os ensaios realizados a amostras sujeitas a fatores externos. De seguida, realizaram-se ensaios no reator, que funciona neste processo como um calorímetro diferencial para a execução da técnica de pirólise. Os produtos resultantes da reação de degradação, tanto os líquidos como os gasosos, foram posteriormente analisados por Cromatografia Gasosa, com o intuito de se estudarem os componentes presentes no material.

Foi escolhido este material visto que este se trata de um dos tipos de lixo, e principalmente de plástico, mais recorrentemente despejados nos oceanos. Segundo dados recolhidos em 2021 pela *Statista* (Figura 3), este foi mesmo o resíduo mais encontrado nos oceanos<sup>[9]</sup>.

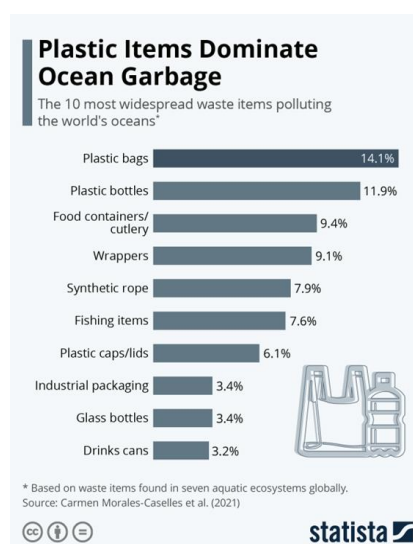


Figura 3 - Principais resíduos encontrados nos oceanos. Adaptado de <sup>[9]</sup>

## 1.2 Organização da dissertação

O presente trabalho encontra-se dividido em 6 capítulos:

- Capítulo 1 - Introdução: É o presente capítulo onde se apresentam alguns dados da atualidade, bem como os objetivos e a organização da tese.
- Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica: Encontram-se os estudos mais importantes para a construção deste trabalho acerca dos métodos e do material em estudo.
- Capítulo 3 - Procedimento Experimental: São descritas as técnicas e os equipamentos de trabalho na degradação do HDPE, bem como as condições em que os ensaios foram executados e a preparação dos materiais usados
- Capítulo 4 - Resultados e Discussão: É feita a análise dos resultados obtidos dos ensaios de pirólise no TGA. Há também uma comparação entre os ensaios realizados no reator, e os produtos líquidos e gasosos resultantes são posteriormente analisados recorrendo a equipamentos de cromatografia gasosa, para se analisarem os componentes presentes nos sacos de plástico.
- Capítulo 5 - Conclusão e Perspetivas Futuras: Apanhado das principais conclusões e propostas para trabalho futuro
- Capítulo 6 - Referências

## 2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo apresenta-se uma seleção de diversos estudos realizados nos últimos anos acerca do tema dos plásticos e, em particular, de métodos de tratamento destes materiais, com especial relevância para a pirólise térmica e os seus respetivos resultados, quando em contacto com condições de exposição semelhantes às que foram tidas em conta para a realização deste estudo. Para se simular resíduos provenientes do oceano, foram colocadas amostras de sacos de plástico de HDPE dentro de um saco de rede preso ao paredão da doca de Oeiras. Estas amostras foram posteriormente levadas para o laboratório para serem analisadas e comparadas a amostras sem a influência destes fatores externos, as quais são denominadas ao longo desta dissertação de amostras virgem. Para o efeito, executaram-se ensaios de pirólise térmica através de um equipamento de TGA-DSC, sob diferentes velocidades de varrimento. Algumas destas amostras, tanto virgens como não virgens, passam pela mesma reação de degradação dentro de um reator, com o efeito de haver uma comparação posterior.

### 2.1 Definição e os diferentes tipos de plástico








Segundo a *American Chemistry Council*, o plástico é um polímero sintético, fabricado através de compostos orgânicos complexos, formando extensas cadeias de pequenos monómeros. Estes materiais são bastante moldáveis, possibilitando a sua formação em diferentes tamanhos e formas<sup>[10]</sup>. As características e propriedades dos polímeros finais devem-se em grande parte aos monómeros utilizados. Com este propósito, cada plástico é único e é elaborado tendo em conta a sua função. Posto isto, há 2 principais tipos de plásticos, os termoplásticos e os termofixos.

Quanto aos termoplásticos, estes amolecem e tornam-se moldáveis quando são aquecidos e endurecem de novo quando a temperatura baixa, pois as ligações entre cadeias, as chamadas *crosslinks*, são poucas ou nulas. Estes ciclos de aquecimento/arrefecimento podem ser repetidos sem pôr em causa a identidade do material, o que permite posteriores reutilizações<sup>[11]</sup>. As vantagens do uso destes passa pela facilidade em serem reciclados, terem grande resistência ao impacto e serem quimicamente resistentes, contudo estes tornam-se mais caros que os termofixos e podem fundir quando aquecidos. A esta família de plásticos pertencem o polietileno (PE, incluindo todos os tipos deste, como o HDPE e o LDPE (*Low-Density PolyEthylene*)), o PP, o policloreto de vinilo (PVC) e o polietileno tereftalato (PET)<sup>[12]</sup>.

A grande diferença dos termofixos para os termoplásticos passa pelo facto de estes manterem a sua forma e permanecerem sólidos quando aquecidos. Isto resulta do facto das ligações químicas entre as cadeias de monómeros não se quebrarem, mantendo-as estáticas. Contudo, se sofrerem um sobreaquecimento, podem-se degradar e entram numa fase fluida. Apesar destes não poderem ser reciclados nem remoldados, podem ter uma especial vantagem em relação aos termoplásticos em contextos onde suportar o calor é uma prioridade, como em isolamentos elétricos, visto que também não são condutores, ou em equipamento de processos químicos. Desta família fazem parte as poliamidas (PA), polímeros fenólicos ou epóxidos<sup>[13]</sup>.

Para haver uma forma de distinguir entre os diferentes polímeros existentes, foi criado um sistema de identificação universal, o *Resin Identification Coding System* (RIC), que apresenta diferentes símbolos que ajudam na identificação dos respetivos materiais, apresentados na tabela 1<sup>[14]</sup>.

Tabela 1 - Códigos de identificação dos diferentes polímeros e respetivas aplicações<sup>[14]</sup>

Polímero	Código de identificação	Aplicações
PET	 1 PET	Garrafas de refrigerantes, água ou de óleo de cozinha
HDPE	 2 HDPE	Garrafões de leite, garrafas de detergente, lixívia ou de shampoos
PVC	 3 PVC	Bandejas para os doces, plástico de bolhas e de embrulho de alimentos
LDPE/LLDPE	 4 LDPE	Sacos de compras ou da fruta, maioria dos invólucros
PP	 5 PP	Mobílias, bagagem, brinquedos
PS/EPS	 6 PS	Brinquedos, tabuleiros de refrigeração, copos descartáveis
Outros	 7 OTHER	acrílicos, nylon, fibras poliláticas

### 2.1.1 Polimerização

Os plásticos podem ser formados principalmente através de 2 processos, a polimerização e a policondensação.

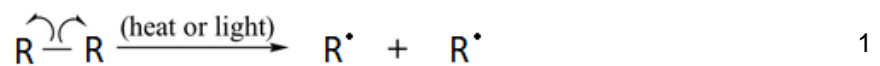
Numa reação de polimerização, a cadeia de monómeros vai aumentando devido às condições de calor ou de pressão, geralmente na presença de um catalisador. Um dos mecanismos principais é o da adição, onde o crescimento da cadeia ocorre exclusivamente através de reações nos pontos ativos, uma reação de cada vez, pois após o uso do centro ativo, este é substituído por outro do monómero adicionado<sup>[15]</sup>. Há 3 tipos de polimerização por adição:

### 2.1.1.1 Polimerização radicalar

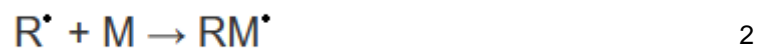
Este método é um dos métodos mais versáteis e conseqüentemente utilizados por toda a indústria química, sendo responsável pela produção de 40 a 50% de todos os polímeros sintéticos<sup>[16]</sup>, tendo especial relevância na formação de polímeros com ligações C=C. Este consiste em 3 passos<sup>[17]</sup>:

#### Iniciação

Esta reação envolve a formação de espécies ativas, ou radicais, que são moléculas com um elétron desemparelhado com possibilidade de reagirem com outras moléculas. A formação destes pode dar-se através de decomposição fotoquímica ou térmica, de radiação de alta energia ou de reações *redox*. Para a formação dos radicais, recorre-se usualmente a iniciadores, que são substâncias com ligações fracas capazes de se partirem por ação do calor ou de radiação, processo representado na equação 1, com R-R a representar uma cadeia alquílica e o  $\cdot$  o elétron desemparelhado. Os iniciadores mais operados na indústria são o peróxido de benzoílo (BPO) e o Azobisisobutironitrila (AIBN)<sup>[18]</sup>.



Posteriormente, estes radicais atacam o monómero, estimulando a abertura da ligação dupla ou tripla, resultando num monómero com um centro ativo, reação esquematizada na equação 2, com M a corresponder ao monómero insaturado<sup>[18]</sup>.



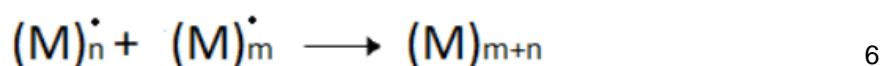
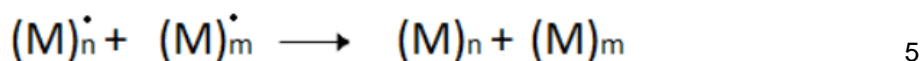
#### Propagação

Neste passo, a molécula radical anterior reage com outro monómero, resultando numa molécula radical maior. De forma a estabilizar os centros ativos, a molécula radical vai reagindo com monómeros vizinhos, aumentando a cadeia. Cada unidade adicionada cria um novo centro ativo para uma posterior ligação. Esta propagação está representada nas equações 3 e 4<sup>[18]</sup>.



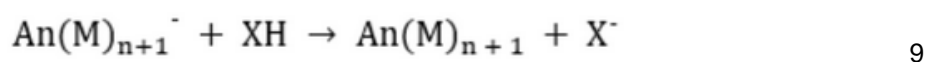
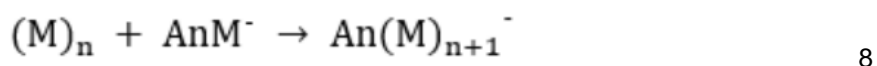
## Terminação

O crescimento da cadeia pode terminar sem intervenção humana se houver a combinação de 2 cadeias com 1 elétron desemparelhado, criando uma única cadeia (Equação 5), ou quando uma impureza reage com o centro ativo. Para controlar o comprimento final da cadeia, uma das formas é manipular a quantidade de monómeros presentes no ambiente da reação, pois a reação acaba quando estes se esgotam. Outra forma possível de terminação da reação de polimerização acontece quando um átomo de Hidrogénio é transferido de um radical para outro, resultando em 2 cadeias separadas, processo este, que se denomina dismutação, representado na equação 6<sup>[18]</sup>.



### 2.1.1.2 Polimerização iónica

Este tipo de polimerização ocorre quando o centro ativo carrega uma carga ou positiva ou negativa. A reação iónica é bastante rápida, contudo este processo é mais seletivo que o radicalar, devido à estabilização das espécies iónicas. Quer o monómero seja um anião ou um catião, as reações são iniciadas através de um composto reativo, o iniciador. Para reações catiónicas, os iniciadores mais usados são ácidos de Lewis, que são espécies que aceitam elétrões, entre os quais SnCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, ao passo que para reações aniónicas os iniciadores são metais do grupo 1 ligados a compostos orgânicos, como por exemplo naftaleno sódico<sup>[19]</sup>. De forma similar à polimerização radicalar, a reação também passa pelos passos de iniciação, propagação e terminação, representados de forma análoga nas equações 7, 8 e 9 respetivamente, para o caso catiónico, usando o BF<sub>3</sub> como exemplo, onde X é um fragmento catiónico<sup>[18]</sup>.



### 2.1.1.3 Polimerização coordenativa

Outra variante da polimerização por adição, na polimerização coordenativa os catalisadores são sais metálicos ou complexos organometálicos derivados dos grupos de transição, entre os quais se encontram catalisadores *Ziegler-Natta*, baseados em TiCl<sub>4</sub><sup>[20]</sup>. Nesta forma de polimerização, monómeros com cadeias secundárias anexam-se à cadeia em crescimento segundo uma configuração espacial bastante definida. Estes materiais têm um especial interesse na necessidade de propriedades

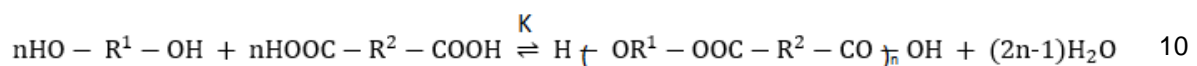


não lineares, tais como a porosidade e a luminescência<sup>[21]</sup>. Os monómeros mais regularmente usados são o eteno e o propeno<sup>[20]</sup>. Os polímeros de coordenação resultantes apresentam uma estrutura bastante linear e uma grande massa molecular<sup>[22]</sup>.

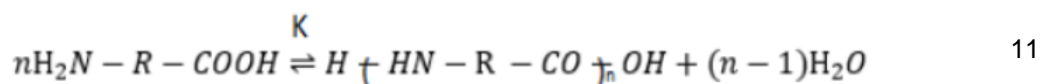
## 2.1.2 Policondensação

Numa reação de policondensação, formam-se polímeros combinando diferentes tipos de monómeros, ocorrendo a libertação de moléculas com baixos pesos moleculares, tais como água ou álcool. Para haver policondensação, é necessário que o monómero contenha pelo menos 2 grupos funcionais. Posto isto, cada molécula é classificada segundo o número médio de grupos funcionais que tenha. Por exemplo, uma molécula de etilenoglicol, que contém 2 grupos funcionais, será bifuncional, ao passo que uma molécula de glicerol, com 3 grupos funcionais, denomina-se trifuncional<sup>[23]</sup>. Um monómero pode assim reagir com uma ou mais moléculas em simultâneo, por intermédio dos seus grupos funcionais.

Dentro da policondensação, são de destacar as reações de esterificação, que resultam na formação de poliésteres, ou, como já referido anteriormente, plásticos PET, que são materiais bastante conhecidos pelas suas capacidades de durabilidade e resistência, mas ao mesmo tempo maleáveis, o que os torna muito adequados para indústria da roupa. De forma análoga, a formação de um poliéster está representada no mecanismo da equação 10<sup>[24]</sup>.



Outra reação que também é de realçar é a de amidação. Estas ocorrem através da reação entre uma amina e um ácido carboxílico. Como principais materiais que resultam da poliamidação, encontram-se os nylons, a lã ou a seda. Devido às suas características, tais como a resistência à abrasão ou corrosão, estes polímeros aparecem em grande escala na indústria dos fios e dos cabos, como é o caso da atividade piscatória. Tal como os PET, estes polímeros também encontram utilidade no vestuário, pois possuem uma densidade extremamente baixa, mas ao mesmo tempo são muito flexíveis. De forma geral, o mecanismo da reação de poliamidação encontra-se representado na equação 11<sup>[25]</sup>.



### 2.1.3 Polietileno

Polietileno é uma cadeia de uma panóplia de monómeros de etileno, ou eteno ( $C_2H_4$ ) unidos através do processo de polimerização por adição, o que faz dele uma poliolefina, ou seja, uma cadeia formada por monómeros com ligações duplas  $C=C$ . Ambas as substâncias encontram-se representadas na figura 4.

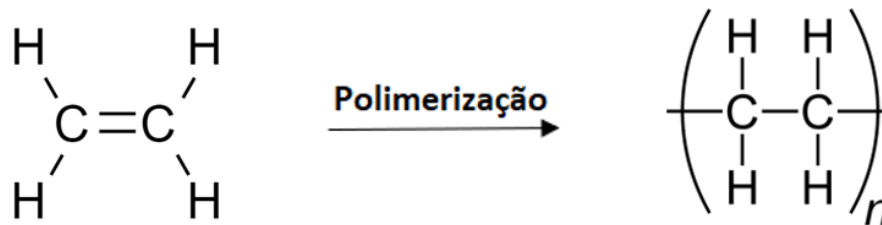


Figura 4 - Estruturas do eteno (esquerda) e do polietileno (direita)

Há 4 categorias de polietileno em relação à densidade: o polietileno de baixa densidade (LDPE), o de média densidade (MDPE), o de alta densidade (HDPE, o polímero em estudo nesta dissertação) e o de ultra alta massa molecular (UHMWPE). Independentemente das suas diferenças, as suas características principais são <sup>[26]</sup>:

- Muito económicos
- Boa resistência ao impacto
- Excelente resistência química

Tendo em conta estas e outras características, estes plásticos têm uma enorme expressão mundial, sendo muito utilizados em sacos de compras/lixo, brinquedos, película de embalagem, entre outras aplicações<sup>[27]</sup>.

Como referido anteriormente, este trata-se de um termoplástico, contudo pode tornar-se num termofixo quando modificado, através de cross-links. Um cross-link é uma ligação covalente, intermolecular ou intramolecular, entre 2 cadeias de polímeros. Este processo, conjugado com o processo de polimerização dos plásticos, permite que átomos de carbono de diferentes cadeias de polímeros se liguem, criando uma rede insolúvel ao invés dos segmentos lineares que normalmente é o PE. Quanto maior for o grau de cross-link de um polímero, maior será o número de ligações na cadeia, o que se traduz em mudanças nas propriedades do polímero mais acentuadas. Visto que este processo impede que as moléculas deslizem entre si, as propriedades dependentes da temperatura são as mais afetadas, como é o caso da viscosidade ou do calor específico. Isto traduz-se, por exemplo, numa maior resistência elétrica, química ou térmica ou mesmo à tração e ao impacto. Este novo material, ao qual se dá o nome de *Cross-Linked PolyEthylene* (XLPE), tornam este polímero adequado a outras

aplicações, quer seja tubagens de água quente, tanques de armazenamento ou invólucros de fios e cabos<sup>[28]</sup>.

### 2.1.3.1 HDPE vs LDPE

O HDPE é conhecido por ter uma taxa *strength-to-density* bastante elevada. Isto é resultado de um maior nível de cristalinidade e devido ao facto das suas cadeias serem menos ramificadas, ao passo que o LDPE tem uma estrutura menos organizada, com ramificações de tamanhos aleatórios que influenciam as forças intermoleculares<sup>[29]</sup>. Estas diferenças resultam numa maior resistência do material, fazendo deste uma melhor alternativa quando aplicado a pneumáticos ou hidráulicos. Contudo, o LDPE é constantemente usado em sacos de plástico ou em garrafas de esguicho, pelo facto de ser mais leve e flexível. Apesar da sua versatilidade, por ter uma resistência, tanto química como térmica, bastante mais baixa, acaba por ser muitas vezes usado como um plástico SU<sup>[30]</sup>.

Apresentam-se na tabela 2 alguns valores que contrastam as diferenças entre os 2 tipos de polietileno.

Tabela 2 - Propriedades físicas do LDPE e do HDPE

Propriedade	LDPE	HDPE
Densidade (kg/dm <sup>3</sup> ) <sup>[30]</sup>	910-940	950-970
Temperatura de fusão (°C) <sup>[27][31]</sup>	110	130
Tensão máxima a 20 °C (MPa) <sup>[30]</sup>	6-17	14-32
Capacidade calorífica (J/kg °C) <sup>[32][33]</sup>	1550	2000
Conductividade térmica (W/m °C) <sup>[34]</sup>	0,33	0,50
Temperatura de degradação (°C) <sup>[35][36]</sup>	370-510	400-500

Visto que são ambos feitos a partir do mesmo monómero, apesar das diferenças estruturais, diversas características são comuns aos 2. Na tabela 3 encontram-se organizadas as vantagens e as desvantagens do LDPE face ao HDPE.

Tabela 3 - Vantagens e desvantagens do LDPE e do HDPE<sup>[30]</sup>

	LDPE	HDPE
Características comuns	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bastante económicos</li> <li>- Resistência UV muito baixa</li> <li>- À prova de água</li> </ul>	
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Facilmente moldáveis</li> <li>- Fáceis de processar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Resistência à tração elevada</li> <li>- Mais fortes e rígidos</li> <li>- Resistente a uma maior gama de temperaturas</li> </ul>
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Grande permeabilidade a CO<sub>2</sub> e outros gases</li> <li>- Não recomendáveis para temperaturas altas ou baixas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Maior risco de encolhimento</li> <li>- Podem partir sob stress</li> </ul>

## 2.2 Produção mundial de plástico

É do conhecimento geral o quão versátil os plásticos conseguem ser, desde a sua aplicação em todo o tipo de embalagens e recipientes a produtos de construção. Estes são preferidos a outras alternativas pois apresentam custos de produção muito baixos aliados a uma elevada resistência química.

Embora já esteja bastante enraizado o uso destes no nosso quotidiano, o primeiro plástico foi um celuloide formado a partir de uma dispersão coloidal homogénea de nitrocelulose e cânfora, um composto orgânico, por volta de 1890<sup>[37]</sup>. A partir desta primeira experiência, foram várias as tentativas de replicar esse material. Esses materiais eram tão baratos que todas as classes sociais poderiam usufruir delas, entre as quais se encontram PVC, PET, *Nylon*, *Kevlar*, etc. A globalização destes materiais começou apenas em meados dos anos 50, depois da 2ª Guerra Mundial. Estima-se que em 1950 cerca de 2 Mton de resinas e fibras tenham sido produzidas mundialmente, ao passo que até ao ano de 2015 esse valor aumentou quase 200 vezes, para os 381 Mton<sup>[38]</sup>. O gráfico da figura 5 representa esta evolução com o passar dos anos.

## Global plastics production

Plastic production refers to the annual production of polymer resin and fibers.

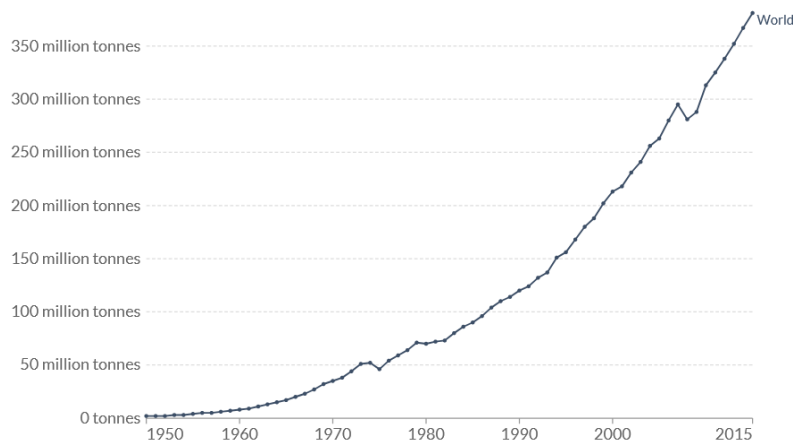


Figura 5 - Evolução da produção anual de plástico. Adaptado de [38]

A tendência é de crescimento para a produção e para o consumo. Em 2020, o valor de produção mundial, não incluindo a manufatura de fibras PET, PA e poliacrílicos, foi de 367 Mton, sendo que houve um pequeno decréscimo relativamente ao ano anterior, causado maioritariamente pela pandemia Covid-19. Entre os maiores produtos aparece sem grande surpresa a China, com cerca de 32% da produção mundial. Na figura 6 apresenta-se uma distribuição mundial da produção destes polímeros<sup>[2]</sup>.

<b>CHINA</b>	32%
<b>NAFTA*</b>	19%
<b>REST OF ASIA</b>	17%
<b>EUROPE</b>	15%
<b>MIDDLE EAST, AFRICA</b>	7%
<b>LATIN AMERICA</b>	4%
<b>JAPAN</b>	3%
<b>CIS**</b>	3%

Figura 6 - Distribuição mundial da produção de plásticos. Adaptado de [2]

A Europa aparece como quarto maior produtor de plástico. Segundo dados da *Plastics Europe*, foram produzidas na Europa cerca de 55Mton em 2020. Contra as previsões, o caudal de produção na Europa tem mostrado um certo declínio desde 2017, observável na figura 7<sup>[2]</sup>.

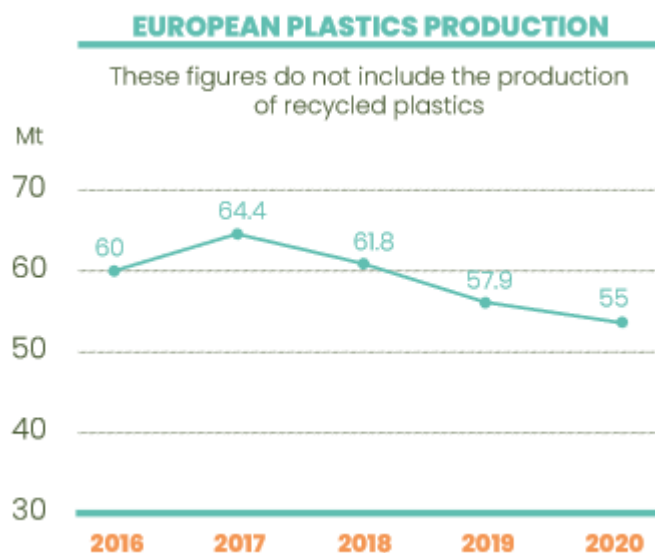


Figura 7 - Produção de plásticos na Europa no período 2016-2020. Adaptado de [2]

Dos países europeus, a Alemanha é sem sombra de dúvida o país com maior pujança no setor industrial. Observando os dados representados na figura 8, pode-se também inferir que cerca de 69% da indústria dos plásticos é controlada por 6 países [2].

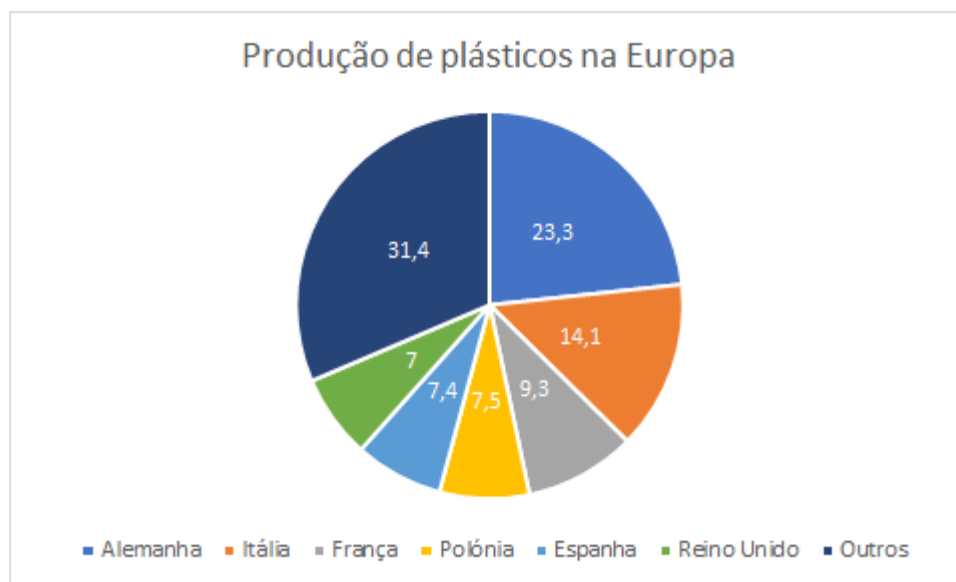


Figura 8 - Distribuição percentual da produção de plásticos na Europa por país. Todos os países representados apresentam pelo menos uma produção anual de 3 Mton. Adaptado de [2]

Tratando-se do plástico mais comum atualmente, o polietileno tem sofrido um enorme crescimento de produção com o passar dos anos. Em 2017, foram produzidas cerca de 100 milhões de toneladas métricas de resinas de polietileno, que correspondem a 36% do mercado dos plásticos. Segundo dados e previsões do *Statista*, observáveis na figura 9, a tendência é de um aumento anual [39].

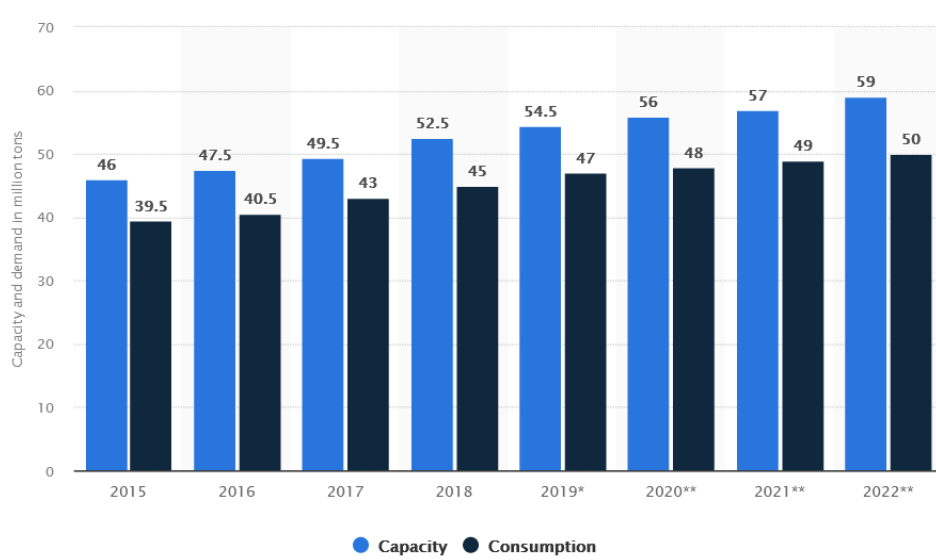


Figura 9 - Dados e previsões da produção e da capacidade de polietileno. Adaptado de [39]

## 2.3 Poluição causada pela crescente produção

Aliada ao elevado crescimento da produção e globalização destes materiais, também é notória a crescente acumulação destes resíduos nos oceanos. Estima-se que apenas 2500 Mton de todo o plástico alguma vez produzido esteja atualmente em utilização. Desde o início da sua comercialização até 2015, conjectura-se que terão sido geradas cerca de 6300 Mton de desperdício. Deste número, apenas 800 Mton (12%) foram incineradas e 600 Mton (9%) recicladas, com cerca de 10% destas 600 Mton a sofrerem um processo de reutilização mais de uma vez. Isto deixa-nos com cerca de 4900 Mton que tiveram como fim a acumulação em aterros sanitários ou no meio ambiente, nomeadamente os oceanos. As quantidades anuais despejadas no mar têm subido de ano para ano, sendo vários os anos em que estas quantidades passam a produção anual no mundo<sup>[38][40]</sup>.

Nenhum destes plásticos produzidos em massa sofre uma biodegradação viável, apesar da luz solar e da água do mar enfraquecer os materiais. Este enfraquecimento resulta na fragmentação destes, causando a formação dos chamados microplásticos<sup>[41]</sup>. Pouco é sabido do impacto dos microplásticos nos ecossistemas e nas cadeias alimentares, contudo, quando ingeridos, estes fragmentos podem expor os organismos a elevadas concentrações de toxinas, podem bloquear os seus tratos gastrointestinais ou até pode criar a ilusão que os organismos não precisam de comer, levando-os à inanição<sup>[42]</sup>.

Um dos grandes problemas que levou a esta sobreacumulação foi e é a cultura consumista, ou o *single-use lifestyle*<sup>[43]</sup>. Estima-se que globalmente, em 2017, das 348 Mton de plásticos produzidas, cerca de um terço foi usado para plásticos *Single-Use*<sup>[43]</sup>. Devido a esta acumulação sem precedentes, formou-se no Oceano Pacífico uma enorme pilha de desperdícios plásticos, a qual se tem denominado de Grande Ilha de lixo do Oceano Pacífico, ou *Great Pacific Garbage Patch*, que tem uma área de cerca de 1,6 milhões de km<sup>2</sup>, o que, como termo de comparação, tem uma área superior a 2 vezes a

área territorial do Estado do Texas (695 662 km<sup>2</sup>)<sup>[44][45]</sup>. Desta “ilha”, quase metade da massa acumulada de resíduos provém de lixo da atividade piscatória. Globalmente, 80% dos plásticos que são despejados nos oceanos são de origem terrestre, com os restantes 20% provenientes da atividade piscatória ou de outras atividades marinhas<sup>[7]</sup>.

Da mesma forma que a China é o maior produtor mundial, também é o país que mais polui. Em conjunto com os restantes países do continente asiático, este grupo é responsável por cerca de metade dos resíduos que acabam nos mares. Na figura 10 encontra-se uma distribuição dos países/regiões mais poluidores mundialmente<sup>[7]</sup>.

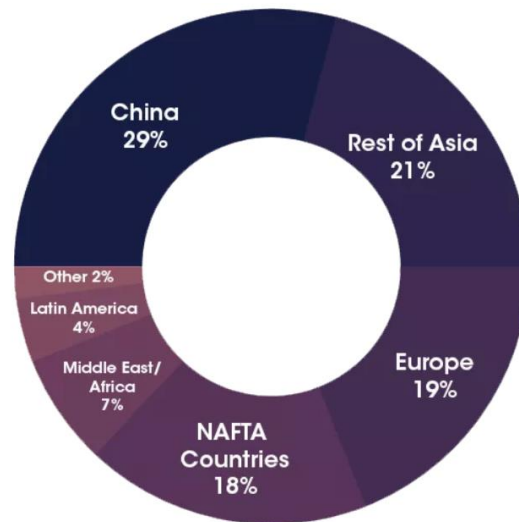


Figura 10 - Distribuição dos maiores poluidores mundialmente, em 2018. Adaptado de <sup>[7]</sup>

Apesar dos esforços para reduzir este consumo de plásticos SU, como na restauração, com a transição de copos e palhinhas de plástico para papel/cartão, ou então com a imposição de um custo por saco de plástico nos supermercados, vão parar aos mares toneladas de resíduos por ano, visto que a incineração destes libertaria uma quantidade insensata de CO<sub>2</sub>. Tendo em conta que na atualidade não há um sistema de reutilização de todos os plásticos suficientemente eficaz para suprimir todas as necessidades, têm sido estudadas formas de criar plásticos que se biodegradem mais rápido no mar. Há 2 tipos destes plásticos<sup>[43]</sup>:

- Plásticos oxo-degradáveis: Incluem um composto metálico que aumenta a taxa de fragmentação e oxidação. A degradação pode ser descrita em 2 fases, a primeira em que há a fragmentação a partir de reações de oxidação e a bio-assimilação onde os fragmentos são consumidos por microrganismos resultando na libertação de CO<sub>2</sub> e de água para a atmosfera.

- Plásticos biodegradáveis: Criados com o intuito de se fragmentarem facilmente através de hidrólise. O processo para a formação destes envolve a incorporação de enzimas, protegidas por um simples invólucro para que estas enzimas não se desenredem dos polímeros e se tornem inúteis. Quando expostas a calor ou água, as enzimas começam a partir as ligações do plástico, separando-o em monómeros<sup>[46]</sup>.



Outra alternativa aos plásticos SU tem passado pelo uso de papel. Apesar de serem bastante menos resistentes e desfazerem-se em contacto com a água, causam um maior impacto ambiental que os plásticos. Os resíduos plásticos são relativamente inertes, os perigos da acumulação destes passam pela ingestão por parte dos seres vivos à medida que se vão fragmentando ou então de alguns aditivos libertados. Já a acumulação de resíduos de papel não segue este rumo, pois a sua deposição em aterros sanitários resulta em grandes quantidades de emissões de metano com grandes consequências para o efeito de estufa. Outro resultado passa pela acidificação ou mesmo pela eutrofização dos lençóis freáticos que, em contacto com o mar ou mesmo os oceanos, resulta num crescimento excessivo de algas e plantas aquáticas<sup>[47]</sup>.

O aparecimento da pandemia não veio ajudar ao abrandamento desta cultura. Apesar da produção de plásticos ter descido cerca de 0,3%<sup>[2]</sup>, o uso desenfreado de máscaras e de luvas descartáveis veio acentuar este problema. Todavia, têm sido muitos os esforços realizados para consciencializar a população para esta situação, e de facto é notório que as pessoas em geral têm acatado estas indicações. Segundo um estudo realizado no Reino Unido pelo *Department for Food, the Environment and Rural Affairs* (Defra), desde a imposição do custo de 5 cêntimos nos sacos de plástico do supermercado em 2015, houve uma drástica diminuição do uso destes em 97%, e desde o aumento desse custo para os 10 cêntimos em 2021, a redução foi de 20% das 627 milhões de unidades para 496 milhões<sup>[48]</sup>.

As pessoas têm recorrido mais à reutilização destes sacos descartáveis e aderido aos materiais reutilizáveis. Contudo, estes também deixam uma pegada ecológica no seu fabrico. Dependendo do material aplicado, tomando como exemplo novamente os sacos, para compensar o uso de um saco de papel ao invés de um de plástico, seria necessário usá-lo cerca de 4 a 8 vezes, ou então 5 a 10 vezes caso seja um saco reutilizável de LDPE, 10 a 20 vezes um de fibra de PP, ou *Non-Woven PolyPropylene* (NWPP), e por último, as tão conhecidas “Tote Bags”, ou sacos de algodão, corresponderia a cerca de 50 utilizações<sup>[47]</sup>.

## 2.4 Economia circular

Todos os materiais têm um tempo de vida específico. Na economia atual, de forma geral, obtêm-se as matérias-primas provenientes da Natureza. Os produtos são criados a partir destas mesmas e eventualmente estes produtos acabam a sua vida como resíduos desperdiçados. Este trata-se de um processo linear, que resulta na acumulação destes desperdícios, como é o caso dos plásticos nos oceanos<sup>[49]</sup>.

Como forma de combater este desperdício frenético, vários setores já começaram a recorrer a outros processos mais rentáveis e menos poluentes, recorrendo a uma economia circular. Trata-se de um modelo de produção e consumo, que envolve a reutilização, reparação, partilha, etc., de produtos existentes tanto quanto possível, reduzindo o desperdício ao mínimo. A partir do momento em que um produto atinge o término da sua vida, os materiais que o compõem podem ser reutilizados para a formação de novos produtos. Na figura 11 encontra-se um gráfico representativo deste processo<sup>[50]</sup>.



Figura 11 - Representação das etapas da economia circular. Adaptado de [50]

Para este modelo ter sucesso, é necessária uma reestruturação da forma de estar da sociedade, particularmente da forma como os consumidores veem os materiais após serem usados. De uma forma geral, os produtos usados pelas pessoas, por exemplo telemóveis ou máquinas de lavar, depois de se estragarem ou serem considerados desatualizados, são descartados, acabando na sua maioria em aterros. Para uma economia circular ter efeito, seria necessário repensar num sistema de recolha destes produtos para que ou sejam arrançados ou tenham um outro fim, com a distribuição dos seus componentes a serem usados noutros setores, como é o caso do setor agrícola. Em Março de 2020, a Comissão Europeia apresentou um plano de ação de economia circular. Neste plano, planeia-se a legislação de um programa que torne os produtos mais “reparáveis”, chamado *right to repair*. Como já acontece em França, será criado um sistema no qual, de maneira bastante simplificada, é indicado no produto se este é de fácil reparação ou não. Algumas propostas também passam pela aprovação de produtos mais duradouros, através da imposição de garantias mais longas e de uma maior disponibilidade de peças de reposição, ou mesmo da atualização de softwares em dispositivos mais antigos<sup>[51]</sup>.

Algumas organizações, principalmente Organizações Não Governamentais (ONG), decidiram começar esta triagem de forma autónoma. A *The Plaf*, uma ONG que atua nas Filipinas, adotou uma estratégia de recolha dos plásticos antes destes acabarem nos mares, disponibilizando cerca de 150 pontos de coleção espalhados por escolas, universidades, centros comerciais, etc. O lixo coletado é depois separado por polímeros e preparado para a reciclagem. Depois da separação, estes seguem para o seu próprio centro de produção, onde são transformados em placas, postes ou embalagens. Já a *The Ocean Cleanup*, outra ONG, atua na recolha do lixo já presente nos oceanos. Estes

desenvolveram uma rede em forma de U que funciona como uma barreira capaz de coletar plásticos de diversos tamanhos. Recorrendo a modelagem computacional, identificam as áreas onde há uma maior acumulação de resíduos para otimizar o processo. Entre muitas outras organizações, aparece também a *Sea Cleaners*, que planeia lançar um catamaran em 2024 unicamente com o intuito de apanhar o lixo à deriva nos mares, que, após sofrer uma triagem manual a bordo, é processado e convertido em energia que alimentará o barco, recorrendo a uma unidade de conversão de energia através da pirólise<sup>[52]</sup>. Até as grandes marcas já começaram a unir esforços para combater esta realidade. A *Adidas*, em parceria com outra ONG denominada *Parley for the Ocean*, deu uso aos plásticos que foram coletados e categorizados por esta organização com a finalidade de criar novos modelos de tênis<sup>[53]</sup>.

Para este tipo de iniciativas ocorrer de forma mais significativa, é necessário um investimento na reciclagem, tanto dos plásticos como do resto dos resíduos. No próximo capítulo serão abordados os diversos processos de reciclagem.

### 2.4.1 Tratamento dos resíduos plásticos

A minimização da acumulação do desperdício pode ser feita através da reutilização, onde o material em causa é usado sem ser necessário tratamento precedente à utilização, como é o caso da roupa em segunda mão. Por outro lado, a minimização também se procede através da reciclagem, onde a substância é transformada em matérias-primas que podem ser usadas posteriormente, geralmente para produtos diferentes<sup>[54]</sup>.

Para haver um tratamento eficaz destes resíduos, em primeiro lugar, é necessário perceber-se que nem todos os plásticos são iguais, nem todos têm a mesma função ou o mesmo tempo de vida. Alguns são usados como produto final, como é o caso dos sacos de plástico em estudo, ao passo que outros representam uma parte de um todo, como por exemplo os componentes de uma máquina de lavar. Contudo, apesar destas diferenças, todos os resíduos, após chegarem ao fim da sua vida, devem passar por um processo de recolha e tratamento, para voltarem a ter uma nova vida.

O recurso ao tratamento dos resíduos plásticos, apesar de estar bastante longe das proporções da produção anual, tem apresentado também um crescimento com o passar dos anos. Segundo dados da *Plastics Europe*, entre 2006 e 2020, houve um aumento de cerca de 118% da quantidade de resíduos reciclados anual e de 20,4% de plásticos recolhidos (das 24,5 Mton para as 29,5 Mton), e em 2015 passou mesmo a quantidade de resíduos despejados em aterros sanitários, com esta tendência a permanecer. No gráfico da figura 12 apresentam-se as evoluções das quantidades de resíduos despejadas vs quantidades de resíduos recicladas e a porção de plásticos reciclados que têm como fim a recuperação de energia<sup>[2]</sup>.

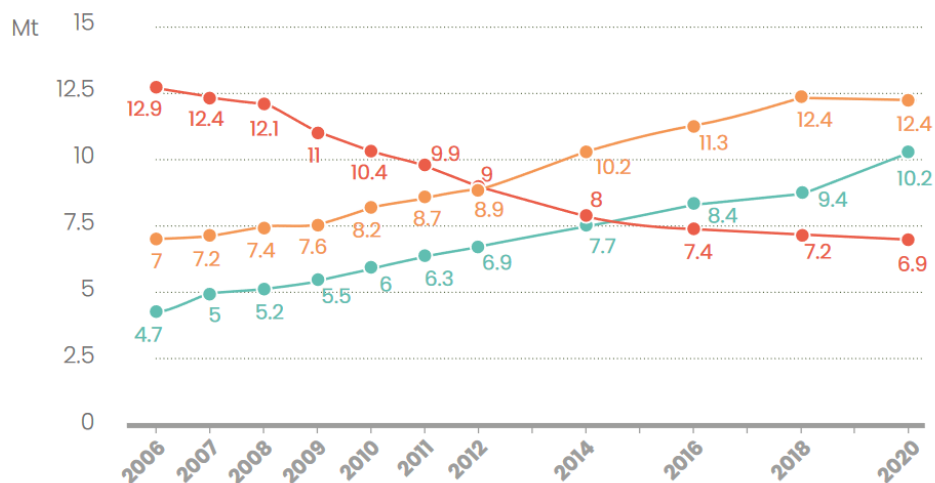


Figura 12 - Evolução anual na EU27+3 dos destinos dos plásticos coletados em 2020. A linha a laranja representa a quantidade de resíduos usada na recuperação de energia, enquanto a linha verde representa a quantidade de resíduos reciclada e a linha vermelha a que teve como fim aterros sanitários. Adaptado de [2]

Apesar da tendência europeia, nem todos os países, principalmente os maiores consumidores dos polímeros, efetivamente investem na reciclagem. Em 2018, a Europa liderava os consumidores que mais reciclam, com 30% dos plásticos a entrarem no processo, ao passo que na China cerca de 25% são reciclados. Já nos Estados Unidos, apenas 9% do lixo plástico é reciclado, o que reflete a sociedade consumista pela qual se regem<sup>[55]</sup>.

Os sistemas de reciclagem têm de ser atualizados para ir de acordo às necessidades de cada tipo de plástico, pois nem todos podem ser reciclados. Em primeiro lugar, têm de ser separados pelas diferentes categorias, segundo o RIC, pois são compostos com diferentes polímeros que reagem de formas diferentes ao reprocessamento. Mesmo plásticos da mesma categoria, como por exemplo garrafas de leite e caixas de manteiga, não podem ser recicladas em conjunto, pois sofreram processos de formação diferentes<sup>[56]</sup>. Em segundo lugar, o plástico sujo não pode ser reciclado, devido à matéria orgânica nele presente. Há certos materiais, como por exemplo os supostos copos recicláveis de cartão, que não o são devido ao facto destes, no seu interior, serem forrados por um filme de plástico, geralmente PP. Este pormenor obrigaria a uma separação destes componentes para que fosse possível uma futura reciclagem<sup>[57]</sup>.

Alguns países já puseram em prática certas leis para incentivar a reciclagem dos produtos. Na Alemanha, que se trata do país onde mais se recicla com cerca de 56% de todo o lixo controlado, o governo atribui a responsabilidade dos resíduos de embalagens aos produtores. Na Áustria, o segundo mais reciclador, o governo baniu qualquer produto com uma taxa de emissão de carbono orgânico total superior a 5% de acabar nos aterros<sup>[58]</sup>.

Tendo em vista o aumento da recuperação dos resíduos plásticos, os processos de reciclagem podem encontrar-se entre 4 tipos<sup>[59]</sup>:

### **Reciclagem primária**

Os resíduos recuperados são usados para transformação com características de performance semelhantes às dos plásticos virgens. Neste tipo de reciclagem, também denominada de reciclagem de circuito fechado, os plásticos PET são o maior exemplo, onde o plástico das garrafas pós-consumo são usadas na formação de novas garrafas.

### **Reciclagem secundária**

A partir dos plásticos recuperados desenvolvem-se produtos com requisitos menos rigorosos que os dos plásticos iniciais. Também chamada de reciclagem mecânica, um exemplo é a produção de azulejos de poliolefinas mistas.

### **Reciclagem terciária**

Ou também intitulada reciclagem química, o lixo coletado é usado como matéria-prima através de um processo que resulta na formação de químicos e combustíveis por decomposição dos polímeros em monómeros. Como exemplo apresenta-se a glicólise dos plásticos PET em dióis e dimetil tereftalato que podem posteriormente ser usados na formação de novos produtos PET.

### **Reciclagem quaternária**

A partir deste processo é recuperada energia, através da incineração dos resíduos coletados. Um bom exemplo da sua utilidade é o combustível derivado dos pneus, onde a sua queima gera energia para ser usada em instalações industriais<sup>[60]</sup>.

Num contexto urbano, nem a reciclagem primária nem a secundária seriam as mais adequadas, pois não é possível um processamento de misturas de plásticos contaminados. Mesmo com uma triagem antecedente, haveria uma grande perda de materiais ao longo do processo. Sob outra perspectiva, um processo de reciclagem quaternário também não seria a alternativa mais viável, pois haveria uma redução do tempo de vida do material, surgindo então a reciclagem química como a melhor opção para o tratamento destes resíduos plásticos urbanos. Ao mesmo tempo que permite a produção de matérias-primas, preserva-se a qualidade dos materiais, prolongando os tempos de vida útil dos plásticos <sup>[61]</sup>.

## 2.4.2 Reciclagem química

É inegável a importância dos plásticos no cotidiano, estando presentes em qualquer tipo de setor de atividade. Contudo, a sua acumulação enquanto lixo marinho é hoje um dos maiores desafios que a humanidade tem para enfrentar.

A reciclagem terciária aparece como um grande aliado nesta luta contra o desperdício. Além de dar uma segunda vida aos resíduos, que outrora seriam despejados nos oceanos ou em aterros, como matéria-prima para a formação de outros produtos, também auxilia no combate a outro problema bastante atual que é a libertação de emissões de carbono. A quantidade de emissões libertada na produção de novos plásticos a partir de resíduos coletados é bastante reduzida face à formação destes mesmos produtos virgens. Na figura 13 apresenta-se uma esta comparação, para produtos da empresa *Axpoly*®<sup>[62]</sup>.

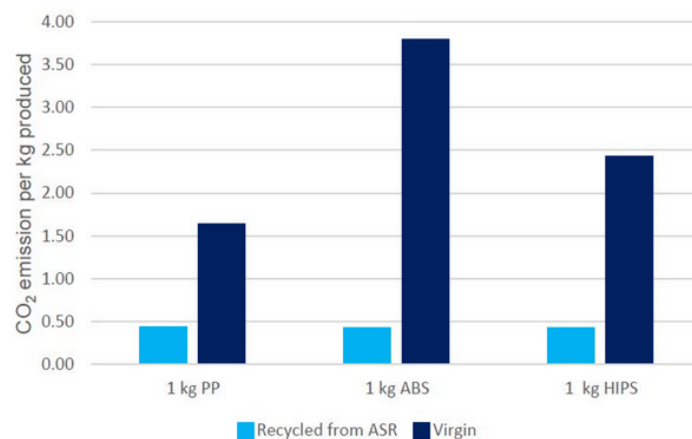


Figura 13 - Comparação das emissões de carbono na formação de plásticos virgens vs plásticos reciclados da empresa *Axpoly*®. Adaptado de<sup>[62]</sup>

Há três vias de reciclagem a partir deste processo, nos quais há sempre uma triagem precedente:

- **Dissolução:** A partir desta via os plásticos são dissolvidos em solventes obtendo-se uma solução de polímeros e aditivos. Posteriormente, ocorre a separação dos aditivos da solução e recuperam-se os polímeros. Por último, novos aditivos são adicionados aos polímeros na constituição de novos plásticos. Nota para o facto de a estrutura dos polímeros não sofrer qualquer alteração durante o processo<sup>[63]</sup>.
- **Despolimerização:** Neste processo é usado calor e solventes adequados para quebrar os polímeros em monómeros. Em seguida, os monómeros são separados de potenciais contaminantes e voltam à linha normal de produção dos plásticos como matéria-prima. Os produtos resultantes têm características bastante semelhantes às dos que foram formados através de recursos fósseis<sup>[64]</sup>.

- **Conversão:** A via da conversão recorre ao calor para transformar os resíduos em líquido, em forma de óleo se este processo for executado na ausência de oxigénio, como é o caso da pirólise, ou em estado gasoso, num contexto com oxigénio, através da gaseificação. Após descontaminação, as matérias-primas reentram na cadeia de produção, nomeadamente em refinarias, substituindo recursos de fontes não renováveis<sup>[65]</sup>.

Aliado às outras formas de reciclagem, a reciclagem química vai ter um papel muito importante nos anos vindouros. Uma das principais técnicas usadas é a pirólise, a qual será debatida mais ao pormenor no próximo capítulo e será usada para análises ao material de estudo.

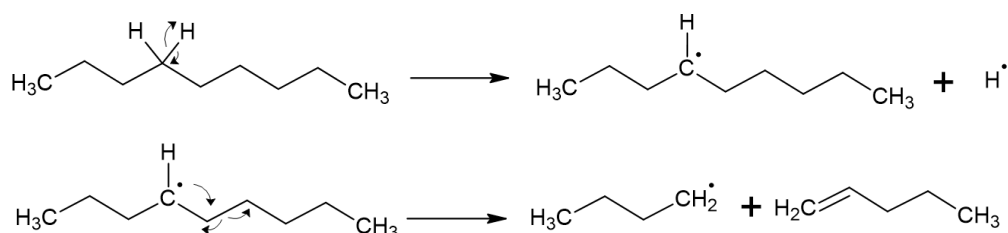
### 2.4.2.1 Pirólise

Esta técnica consiste na degradação térmica de um sólido ou de um líquido orgânicos em moléculas voláteis mais pequenas, sob uma atmosfera inerte, ou seja, sem a presença de oxigénio. Este processo químico é influenciado significativamente pelo tipo de substrato e pela taxa de aquecimento, do qual resultam principalmente dois produtos, o coque, que é usado como combustível industrial, e o carvão vegetal<sup>[66][67]</sup>. Este tipo de carvão tem sido investigado para captura de carbono, que se trata de um processo de remoção de gases de carbono da atmosfera. Para tal, plantar-se-iam plantas e árvores, que absorveriam o CO<sub>2</sub> presente na atmosfera, e posteriormente reter-se-ia este carbono com a transformação da biomassa resultante em carvão vegetal. De seguida este seria enterrado no solo, onde permaneceria preso durante milhares de anos<sup>[68]</sup>.

A pirólise segue 3 mecanismos principais de degradação<sup>[67]</sup>:

#### Cisão aleatória

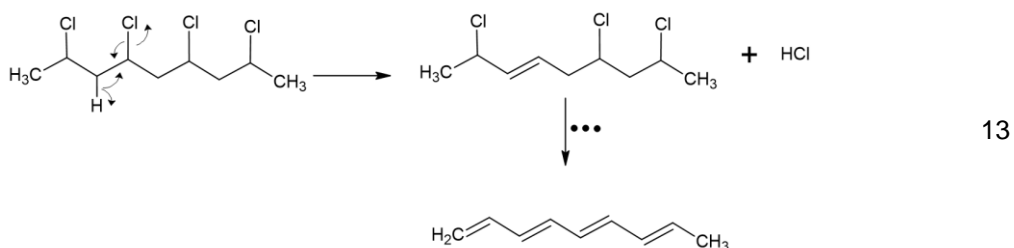
Neste mecanismo ocorre a quebra de ligações C-C da cadeia longa, contudo esta rutura acontece aleatoriamente, visto que todas estas ligações têm a mesma força. Dando como exemplo o mecanismo da pirólise do PE, exemplificado na equação 12, dá-se a quebra de uma das ligações C-H aleatória, resultando numa molécula radical bastante reativa que, após a rutura de uma ligação C-C, dá origem a outra molécula radical e a um hidrocarboneto insaturado.



12

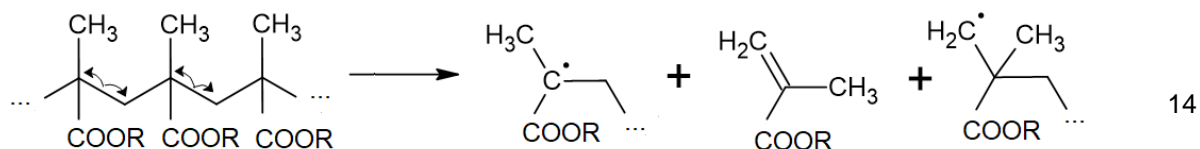
### Cisão de grupo lateral

A partir desta via há a rutura de uma ligação C-R, com R a representar um grupo lateral. A primeira ligação a ser quebrada é a que tem uma energia de dissociação menor. Compostos aromáticos são os produtos resultantes deste mecanismo, nomeadamente o benzeno e o tolueno. Na equação 13 encontra-se representado este mecanismo, para o caso do PVC. Após a rutura das ligações entre os átomos de cloro, há um rearranjo molecular, formando os compostos aromáticos.



### Reversão do monómero

Também denominada despolimerização, este processo consiste no reverter da polimerização, quebrando o polímero de novo em monómeros. O produto deste tipo de pirólise, é exclusivamente os monómeros, em contraste com os outros processos. Na equação 14 é exemplificado o mecanismo para o polimetilmetacrilato.



A pirólise pode servir um propósito importante numa economia circular dos plásticos, principalmente tendo em conta os que estão sujeitos à exposição de elementos naturais, sendo eles a ação solar, marítima, animal, entre outros. Estes acabam por sofrer uma deterioração mais rápida, alterando as suas propriedades e tornando-os inviáveis para outros tipos de reciclagem, especialmente a mecânica. Apesar de não ser possível a reutilização destes resíduos, podem encontrar outros fins, sendo usados como combustíveis ou como monómeros com valor para a indústria<sup>[69]</sup>. Outras vantagens deste processo passam pela degradação de agentes patogénicos e componentes tóxicos, devido às altas temperaturas, uma redução da quantidade de água utilizada face a outras técnicas e também a redução do abastecimento de combustíveis exteriores através da recuperação de gases produzidos. Todavia, como todos os processos, também apresenta as suas desvantagens, entre as quais os elevados custos operacionais e de investimento inicial, a necessidade de uma instalação de purificação do ar, para o tratamento dos gases pós-pirólise e o alto teor de metais pesados nas cinzas produzidas,



em parte devido ao uso de catalisadores. O catalisador adequado pode mesmo permitir o controlo sobre a formação de ceras ou monómeros aromáticos. Outra desvantagem deste processo prende-se na sua complexidade e, como tal, nas diversas variáveis que influenciam esta técnica<sup>[70]</sup>. Na tabela 4 apresentam-se os fatores que mais importantes a ter em conta.

Tabela 4 - Fatores que mais influenciam o processo de pirólise<sup>[71]</sup>

Temperatura	<p>Quanto mais alta a temperatura de decomposição da matéria-prima, maior a proporção de gás nos produtos pirolíticos;</p> <p>Um aumento da temperatura de pirólise também resulta em produtos com menores pesos moleculares</p>
Taxa de aquecimento	<p>Com uma taxa de aquecimento e uma temperatura baixas, as moléculas orgânicas têm tempo de quebrar as suas ligações mais fracas e recombinar como um composto sólido termofixo, logo o teor em sólidos aumenta;</p> <p>Com uma taxa de aquecimento e uma temperatura altas, a estrutura molecular quebra-se mais rapidamente, resultando num maior número de compostos orgânicos mais leves, logo aumentando o teor gasoso dos produtos</p>
Humidade	<p>Devido ao calor de evaporação, é necessário mais combustível para o funcionamento do processo. O vapor resultante afeta a proporção dos produtos, resultando num aumento do teor de H<sub>2</sub> e de CO</p>
Tipos de unidades de pirólise <sup>[72]</sup>	<p>O design do reator influencia a extensão de reações secundárias. Um reator mais pequeno leva a um maior número de colisões entre as moléculas mais pesadas e voláteis, resultando num maior teor de carvão e de alcatrão</p>
Fornecimento de oxigénio <sup>[73]</sup>	<p>Um processo de pirólise não é conduzido na presença de oxigénio. No entanto, levou-se a cabo um estudo sobre pirólise enriquecida com oxigénio para tratamento de águas municipais, no qual se concluiu que um fornecimento adequado de oxigénio leva a rendimentos mais elevados, menores perdas caloríficas e um menor volume de emissões de gases</p>
Uso de catalisadores	<p>A cinética e os mecanismos da reação são influenciados pelo catalisador adequado, afetando a distribuição dos produtos</p>

A pirólise também pode ser classificada quanto à rapidez do processo. A mais lenta, a *slow pyrolysis*, é tipicamente usada para modificar os materiais sólidos, com redução de óleos produzidos. Já a *fast pyrolysis*, o método mais utilizado, tem como produto principal o bio-óleo, com rendimentos de produtos líquidos por vezes a chegarem aos 60%. Por último, a *ultra fast* ou *flash pyrolysis*, são produzidos maioritariamente gases e bio-óleos, a taxas de aquecimento bastante elevadas. Na tabela 5 estão organizadas as maiores diferenças processuais entre estes. Estes bio-óleos produzidos, após fracionados, têm potencial para serem usados como combustível para transportes, já os gases geralmente são usados para gerar calor. Quanto ao carvão produzido, como já referido anteriormente, pode ser usado como “prisão” para as emissões de carbono ou mesmo como catalisador sob a forma de carvão ativado<sup>[74]</sup>.

Tabela 5 - Diferenças processuais entre os 3 tipos de pirólise<sup>[74]</sup>

Método	Temperatura (°C)	Tempo de residência	Taxa de aquecimento (°C/min)	Produtos principais
<i>Slow pyrolysis</i>	400-500	5-30 min	~10	Gases; carvão
<i>Fast pyrolysis</i>	400-650	0,5-2 s	~100	Bio-óleos; gases; carvão
<i>Flash pyrolysis</i>	700-1000	<0,5 s	>500	Bio-óleos; gases

Este processo tem tudo para vir a ser de extrema importância nos anos que se seguem. Segundo um estudo publicado pela *Mckinsey & Company*, cerca de um terço da procura de plásticos pode vir a ser suprida a partir do processamento de plásticos reciclados. A pirólise aparece como método principal, pois os produtos iriam substituir as matérias-primas não renováveis, como é o caso da nafta e do gás natural, e conseqüentemente iria baixar o preço do barril de petróleo, estima-se que para valores a rondar os 50\$/barril. Para tal, seria necessário um grande investimento na revolução dos sistemas de recolha e de reciclagem. Outro ponto bastante favorável é a flexibilidade da capacidade de processamento, com a possibilidade da construção de fábricas que com capacidades até 10<sup>5</sup> m<sup>3</sup>/ano, ou então para suprir necessidades mais baixas, através de unidades fabris com capacidades de 3 x 10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>/ano. Por outro lado, permite impedir a transferência de elementos aditivos ou nocivos provenientes dos plásticos reciclados para os novos produtos<sup>[75]</sup>.

## 2.5 Métodos de análise

### 2.5.1 Análise TermoGravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

O TGA e o DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) são 2 técnicas bastante usadas para o estudo da estabilidade térmica de diversos compostos, principalmente de polímeros. Nas análises efetuadas realizou-se uma análise térmica simultânea, ou seja, são efetuadas as 2 análises paralelamente, com a mesma amostra sob as mesmas condições experimentais. Ao longo destas análises, são registadas variações de massa, entalpia e temperatura. A vantagem de serem feitas simultaneamente passa pela obtenção de um maior teor de informações<sup>[76]</sup>.

Tendo em conta os métodos separados, num ensaio de TGA, são analisadas as variações de massa de uma amostra quando aquecida ou arrefecida, ao passo que num de DSC o que é registado é a quantidade de energia absorvida pela amostra ao longo do aquecimento/arrefecimento. Quando usadas ao mesmo tempo, a informação “bónus” que se obtém permite saber que tipo de reação está a ocorrer, como é o caso de reações de adição ou de condensação, de oxidação, entre outras<sup>[76]</sup>.

A técnica TGA-DSC tem sido muito associada à identificação e análise de plásticos. Através de um estudo realizado por investigadores do KIT (*Karlsruhe Institute of Technology*), foi possível distinguir PE e PP de uma amostra de água do oceano, o que levou à conclusão de que este método pode mesmo vir a ser uma alternativa ao método de infravermelho por Transformada de Laplace (FTIR)<sup>[77]</sup>.

A análise termogravimétrica realizada em laboratório para este estudo baseia-se no controlo da massa da amostra em função da temperatura, enquanto esta é sujeita a um programa de temperatura controlada em atmosfera controlada previamente estruturado. O resultado deste ensaio é uma curva descendente ao longo do perfil de temperaturas escolhido, devido à perda de massa da amostra. Todavia, esta curva pode ter uma forma ascendente ao longo do mesmo perfil, se ocorrerem, por exemplo, reações de adsorção, que resulta num aumento de massa da substância<sup>[78]</sup>.

A partir da curva é possível obter a temperatura à qual se inicia a perda de massa, denominada temperatura onset ( $T_{\text{onset}}$ ). Esta é obtida graficamente através da interseção de uma linha horizontal correspondente à massa inicial da amostra e da linha que representa o gradiente máximo tangente à curva. Também graficamente se obtém a temperatura máxima de degradação ( $T_{\text{máx}}$ ), temperatura obtida recorrendo ao ponto de inflexão da curva<sup>[78][79]</sup>. As demonstrações gráficas encontram-se demonstradas na figura 14.

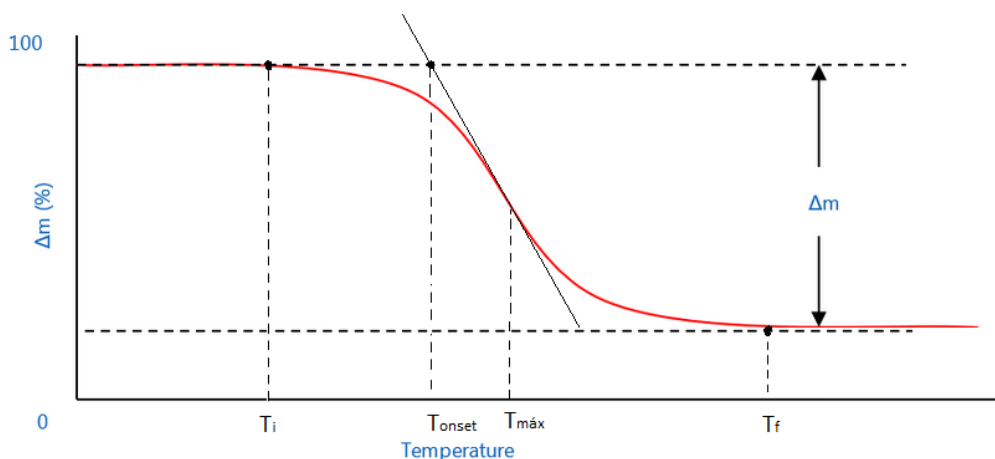


Figura 14 - Representação gráfica da obtenção da  $T_{onset}$  e da  $T_{máx}$ . Adaptado de [80]

A segunda curva de análise, a de DSC, traduz a diferença de energia entre a amostra em estudo e o material de referência, igualmente em função da temperatura e com o mesmo programa de temperatura, sob uma atmosfera controlada. A curva resultante apresenta uma gama de temperaturas na qual ocorre a degradação do material, permitindo também obter informação relacionada com as entalpias de mudanças de fase. Os eventos térmicos que causam alterações na curva podem ser classificados como 2 tipos<sup>[81]</sup>:

### Transição de primeira ordem

Neste tipo de transições apresentam-se variações de entalpia que resultam na formação de picos. Estas variações podem ser endotérmicas, se o pico for descendente, ou exotérmicas, se o pico for ascendente. Associadas a picos endotérmicos podem estar associadas fusões do material, vaporização de algum composto ou mesmo reações de redução, ao passo que picos exotérmicos podem estar relacionados com cristalizações, reações de polimerização, reações oxidativas, entre outras.

### Transição de segunda ordem

Quanto às transições de segunda ordem, estas são caracterizadas por variações da capacidade calorífica, resultando num deslocamento em relação à linha base em forma de S. Ligado a este tipo de transições estão a transição vítrea do material ou relaxações de tensões térmicas da cadeia de polímeros.

Tendo em conta uma transição de primeira ordem, as entalpias de fusão ou de formação podem ser obtidas calculando a área sob o pico endotérmico. Na figura 15 encontram-se apresentados exemplos dos dois tipos de transições.

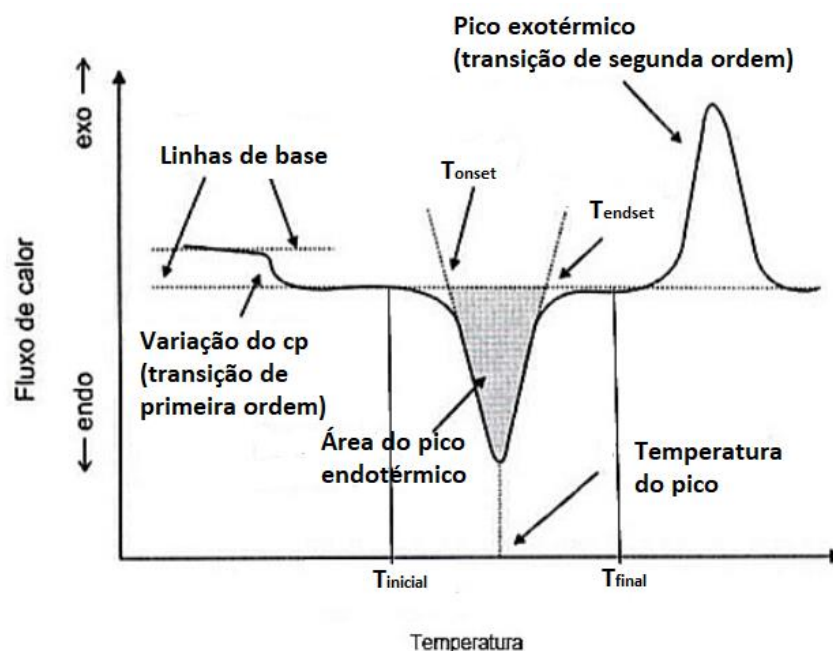


Figura 15 - Exemplo de uma curva DSC. Adaptado de [81]

### 2.5.1.1 Outros estudos

Foi estudada, numa faculdade da Malásia, a degradação de LDPE puro e de polímeros de LDPE nanocompósitos, constituídos por diferentes concentrações de nanoplaquetas de grafeno (GNP), sob uma atmosfera de  $N_2$ . Recorreram à técnica TGA para caracterizar o comportamento de degradação do plástico, ao passo que o estudo da temperatura de fusão ( $T_m$ ) e de recristalização ( $T_c$ ) e da cristalinidade ( $X_c$ ) foram analisados por DSC. Os resultados mostraram que tanto a  $X_c$  como a  $T_c$  diminuíram quanto maior a concentração de GNP, ao passo que a estabilidade térmica do material aumentava[82]. Na tabela 6 apresentam-se os principais resultados acerca das propriedades acima referidas e de outras propriedades.

Tabela 6 - Propriedades térmicas da análise de degradação do LDPE puro e dos nanocompósitos[82]

Amostra	Temperatura (°C)						$X_c$ (%)	% de carvão
	$T_{onset}$	$T_{50\%}$	$T_{endset}$	$T_{pico}$	$T_g$	$T_c$		
LDPE puro	394,74	443,43	488,79	459,50	97,22	105,18	33,69	0,1653
99,5%LDPE/0,5%GNP	427,02	464,31	491,55	471,64	95,41	104,35	31,88	0,3510
99%LDPE/1%GNP	434,01	467,59	499,63	474,18	86,23	109,25	32,34	1,7520
98,5%LDPE/1,5%GNP	436,28	468,60	492,96	474,85	95,98	104,32	31,06	1,9150

Foi conduzido outro estudo de degradação térmica, desta feita ao LDPE e ao HDPE com a adição de diferentes aditivos biodegradáveis. A análise de TGA foi realizada sob uma atmosfera de Árgon, dos 25 aos 600 °C, ao passo que a de DSC teve em conta uma atmosfera de N<sub>2</sub>, dos 0 aos 200 °C, ambas com uma velocidade de varrimento de 10 °C/min. As curvas de DSC mostraram que não houve mudanças de fase ou transições significativas, o que seria de esperar visto que a degradação destes plásticos começa a temperaturas bastante superiores aos 200 °C. As curvas de TGA indicaram que a presença destes aditivos levou a matrizes menos estáveis dos polímeros e a maiores concentrações de resíduos. Os produtos finais obtidos foram bastante semelhantes aos materiais no seu estado puro. Também se pôde concluir que as misturas de LDPE eram termicamente menos estáveis que as de HDPE. Na figura 16 encontram-se as curvas de TGA dos compostos puros, enquanto nas figuras 17 e 18 se apresentam as curvas com as misturas<sup>[83]</sup>.

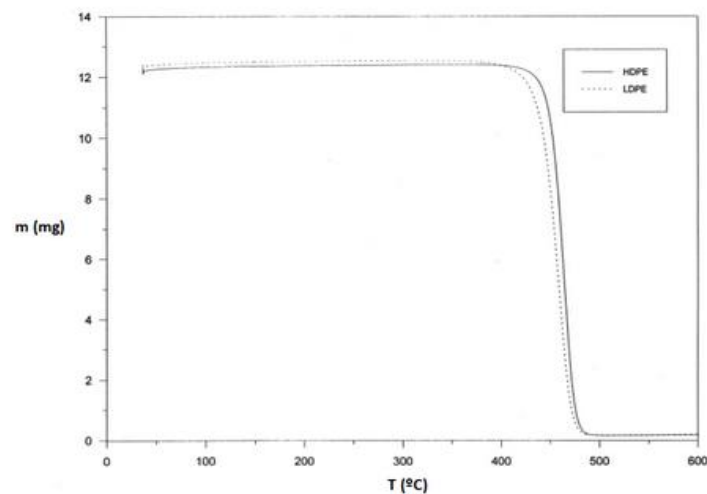


Figura 16 - Análises de TG do LDPE e do HDPE puros. O LDPE começa a sua degradação ligeiramente mais cedo, demonstrando uma menor estabilidade térmica. Adaptado de <sup>[83]</sup>

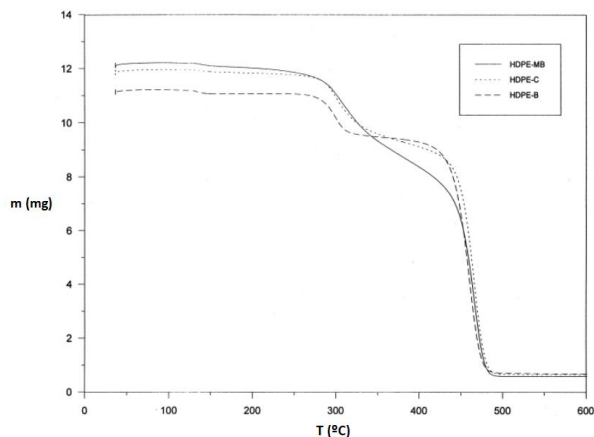


Figura 17 - Análises de TG às misturas de HDPE. Adaptado de <sup>[83]</sup>

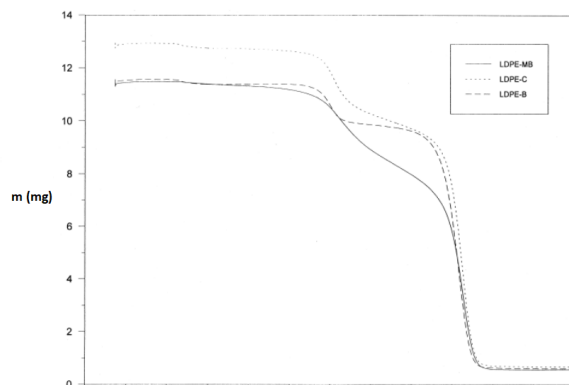


Figura 18 - Análises de TG às misturas de LDPE. Os aditivos usados tratavam-se de Master-Bi (MB), Cornplast (C) e de Bioeffect (B). Adaptados de <sup>[83]</sup>

Foi conduzida outra investigação, tendo em conta diferentes taxas de aquecimento, relativa à degradação térmica do HDPE e de misturas de ácido poli(L-lático) (PLLA) com HDPE. Os valores da energia de ativação ( $E_a$ ) obtidos para o HDPE foram mais elevados que os de PLLA, contudo semelhantes aos das misturas. Foi concluído que a adição de PLLA diminui o tempo de vida do polietileno e que com um aumento de temperatura os tempos de vida das amostras também diminuiriam drasticamente<sup>[84]</sup>. A partir dos resultados das figuras 19 e 20, conclui-se que a degradação ocorre em estágios mais adiantados quanto menor for a taxa de aquecimento, contrariamente à intensidade dos picos no *Derivative ThermoGravimetry* (DTG) que aumenta com o aumento da velocidade de varrimento.

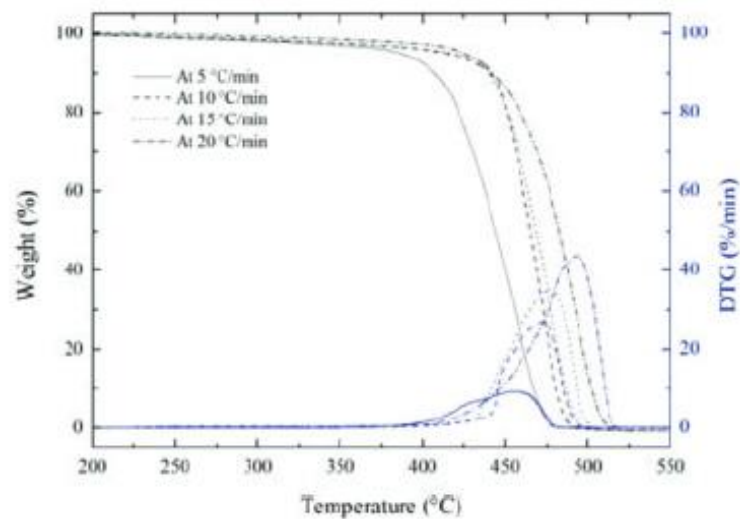


Figura 19 - Curvas de TGA e DTG do HDPE puro. Adaptado de [84]

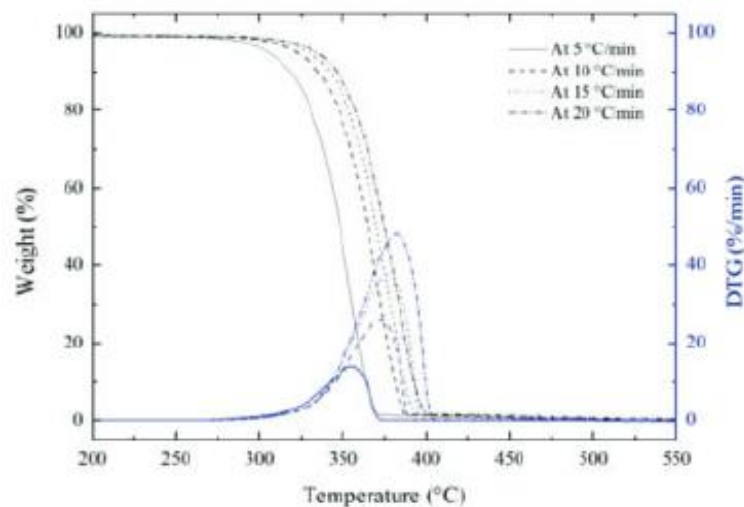


Figura 20 - Curvas de TGA e DTG do PLLA puro. Adaptado de [84]

## 2.5.2 Modelação cinética

A modelação cinética aparece como um contributo fundamental na caracterização da degradação de polímeros, que se trata de um fenómeno complexo, pois acontecem várias reações simultaneamente. A abordagem a partir da modelação permite uma descrição da termodegradação com base num pequeno conjunto de reações radicais, como por exemplo fissões de ligações, abstrações intramoleculares ou terminações, que são reações controladoras do processo degradativo<sup>[85]</sup>. Por este motivo, foram construídos modelos matemáticos para determinarem os parâmetros da reação, com especial atenção para a energia de ativação. Estes modelos enquadram-se em 2 tipos:

- **Métodos livres de modelo:** Utilizados para a determinação de valores rigorosos dos parâmetros cinéticos, especialmente a  $E_a$  e o fator pré-exponencial ( $k_0$ ). O tipo de reação não é necessário para calcular a  $E_a$ , contudo não é possível determinar o número de passos da reação, a sua contribuição ou a ordem em que ocorrem<sup>[86]</sup>.
- **Métodos de ajuste de modelo:** são processos de construção de curvas ou funções matemáticas que melhor se adequam a uma série de dados. Este ajuste pode ser feito recorrendo a restrições<sup>[87]</sup>.

Para se obterem os parâmetros cinéticos, o método mais usualmente utilizado passa, em primeiro lugar, pela medição da perda de massa ( $W_{exp}$  e  $dW/dt_{exp}$ ) durante a decomposição. De seguida, com recurso à equação de Arrhenius, ajustam-se os dados recolhidos para se obterem os parâmetros. A equação está representada na fórmula 15, onde  $W$  corresponde à massa da amostra,  $E_{a,ap}$  à energia de ativação aparente,  $t$  ao tempo de degradação,  $n$  à ordem da reação e  $R$  à constante dos gases perfeitos<sup>[87]</sup>. Na tabela 7 encontram-se organizados os tipos de métodos mais usados.

$$-\left(\frac{dW}{dt}\right) = k_0 e^{\frac{-E_{a,ap}}{RT}} W^n \quad 15$$



Tabela 7 - Métodos mais usados na obtenção dos parâmetros cinéticos<sup>[87]</sup>

Tipo de método		Equação
Métodos livres de modelo	Ozawa Flynn-Wall <sup>[88]</sup>	$\ln\beta = 5,3305 + \ln\left(\frac{A(\alpha)}{\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}}\right) - 1,052 \frac{E(\alpha)}{RT}$
	Friedman <sup>[89]</sup>	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A(\alpha) f(\alpha)) - \frac{E(\alpha)}{RT}$
	Kissinger-Akahira-Sunose <sup>[90][91]</sup>	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A(\alpha)}{\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}}\right) - \ln\left(\frac{E(\alpha)}{R}\right) - \frac{E(\alpha)}{RT}$
Métodos de ajuste de modelo	Método de ajuste da curva DTG <sup>[87]</sup>	$\frac{dX}{dt} = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} (1 - X)^n$
	Método convencional <sup>[87]</sup>	$\frac{dW}{dt} = -k_{ref} e^{\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)} W^n$

Para se determinar os parâmetros da equação, de forma habitual pelo método convencional, lineariza-se a expressão com o logaritmo desta, transformando a curva exponencial numa linha. Para uma degradação estudada por TGA, os parâmetros são obtidos ajustando a curva DTG e aplicando o método dos mínimos quadrados para ajustar a curva, com a fórmula representada na equação 16, em que  $\varepsilon$  corresponde ao somatório dos erros quadráticos entre os valores experimentais e os teóricos. Os parâmetros cinéticos que mais se aproximam do modelo teórico são conseguidos com recurso à ferramenta *Solver* do *Excel*.

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

16

### 2.5.2.1 Outros estudos

Tem sido investigada, por variados autores, a termodegradação do polietileno. Na tabela 8 encontram-se apresentados alguns parâmetros obtidos por vários investigadores.

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos recolhidos da literatura para a degradação térmica do HDPE

Produto	Método	n	$\beta$ (°C/min)	$E_a$ (kJ/mol)	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )
HDPE puro	Modelo de Friedman <sup>[84]</sup>	1,4	5	193,90	$3,25 \times 10^8$
		1,5	10	226,13	$6,53 \times 10^9$
		2,0	15	266,09	$1,76 \times 10^{13}$
		2,3	20	293,28	$3,19 \times 10^{15}$
	Modelo de Coats e Redfern <sup>[92]</sup>	1.0	10	277,61	$2,00 \times 10^{17}$
		1.0	15	285,84	$1,72 \times 10^{18}$
		1.0	20	286,92	$2,15 \times 10^{18}$
HDPE puro <sup>[93]</sup>	Método Integral	1,0	5	401,92	$9,64 \times 10^{26}$
		1,0	10	437,23	$1,60 \times 10^{30}$
		1,0	20	422,07	$8,22 \times 10^{28}$
		1,0	50	470,71	$4,02 \times 10^{30}$
Resíduo HDPE <sup>[93]</sup>		1,0	5	420,86	$2,05 \times 10^{29}$
		1,0	10	464,73	$1,11 \times 10^{32}$
		1,0	20	396,05	$1,77 \times 10^{25}$
		1,0	50	493,43	$1,47 \times 10^{32}$
HDPE puro <sup>[94]</sup>	Modelo de Coats e Redfern	0,60	5	202,36	$3,6 \times 10^{11}$
		0,41	10	208,27	$9,8 \times 10^{11}$
		0,62	20	247,44	$5,1 \times 10^{14}$

A partir dos dados apresentados na tabela 8, denota-se uma tendência de aumento dos parâmetros cinéticos com o aumento da taxa de aquecimento e da ordem da reação.

Visto que o assunto dos plásticos no meio ambiente é um tema bastante atual, têm sido vários os estudos para investigar uma possível reciclagem/reutilização destes. Uma pesquisa conduzida no Instituto para investigação científica do Kuwait analisou as diferenças entre plásticos ainda não utilizados e amostras de plásticos sinteticamente envelhecidas, com o objetivo de simular a influência que os fatores externos têm nos polímeros. Foi concluído que, apesar das características térmicas não terem sofrido grandes alterações, a exposição a estes elementos resultou numa diminuição dos parâmetros cinéticos da reação de termodegradação, que pode dever-se ao rearranjo da estrutura molecular devido à fotodegradação<sup>[95]</sup>.

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

### 3. Procedimento e aparelhagem experimental

Neste próximo capítulo serão descritos os métodos e as técnicas usadas para o estudo da degradação térmica do PE, bem como as diferentes condições de trabalho. Também será feita uma breve descrição do procedimento de preparação das amostras.

#### 3.1 Material em estudo

Como já foi referido várias vezes ao longo desta tese, o material utilizado ao longo das análises foi polietileno, mais especificamente pequenas porções de sacos de plástico provenientes de um rolo comprado numa loja chinesa. Estes fragmentos foram pesados numa balança analítica, com massas a balançar entre as 20 e as 35 mg, para não haver transbordamento de amostra que pudesse danificar o equipamento. Estes pedaços foram cortados de forma aleatória, não tendo em conta o tamanho nem a forma. Na figura 21 encontra-se apresentado saco de plástico em estudo, enquanto na figura 22 um exemplo de uma amostra usada nas análises.



Figura 21 - Sacos de plástico utilizados nos ensaios

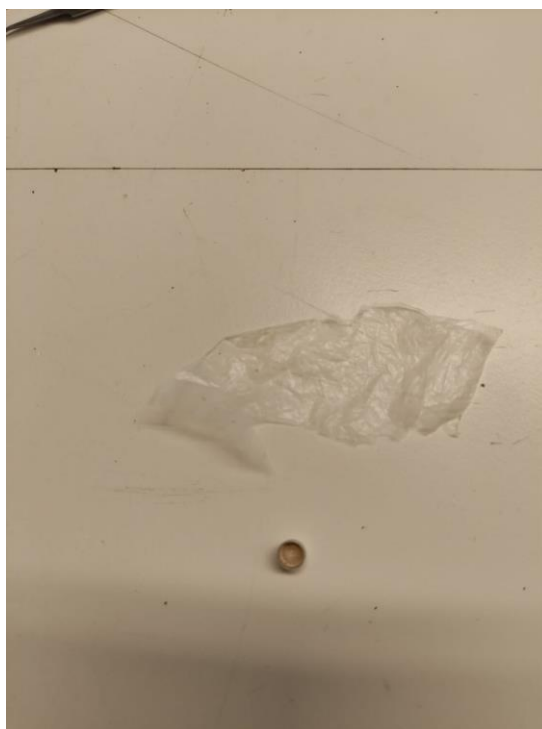


Figura 22 - Exemplo de uma amostra usada nos ensaios

Além disso, realizou-se um ensaio com recurso a PE puro, sob iguais condições de operação relativamente aos restantes ensaios.

Para efeitos de otimização do processo, efetuaram-se análises a amostras com a presença de um catalisador, ZSM-5 (figura 23), com uma razão sílica/alumina ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 30, insolúvel à água que se trata de um zeólito utilizado na isomerização e alquilação de hidrocarbonetos<sup>[96]</sup>.

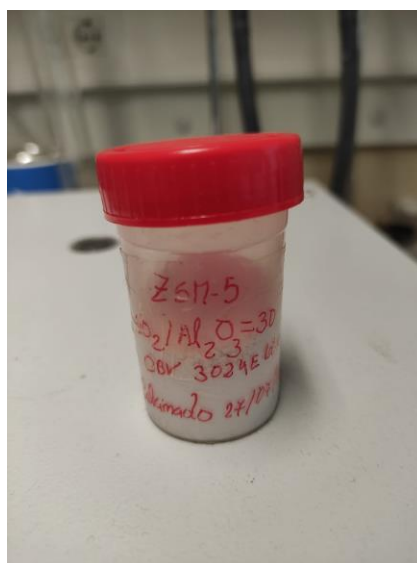


Figura 23 - Zeólito usado como catalisador em vários ensaios

## 3.2 TGA e DSC

Para as análises de TGA-DSC, foi sempre usado o equipamento Perkin-Elmer STA 6000, o computador para guardar os dados (Figura 24) e o refrigerador (Julabo EO) para controlo de temperatura (Figura 25). Todos os ensaios foram realizados recorrendo a uma atmosfera inerte, de N<sub>2</sub>, que passava pela linha de azoto (Número 3, Figura 24).



Figura 24 - Equipamento de TGA-DSC. 1 - Computador; 2 - Perkin-Elmer STA 6000; 3 - Linha de N<sub>2</sub>



Figura 25 - Equipamento de refrigeração

Para a pesagem das amostras foi utilizada uma balança analítica Mettler Toledo AB204-S, com um erro de  $\pm 0,1$  mg (Figura 26). Estas amostras eram depois calcadas de forma a caberem no cadinho de alumina (Figura 27), e depois colocadas dentro do equipamento de análise (Figura 28).

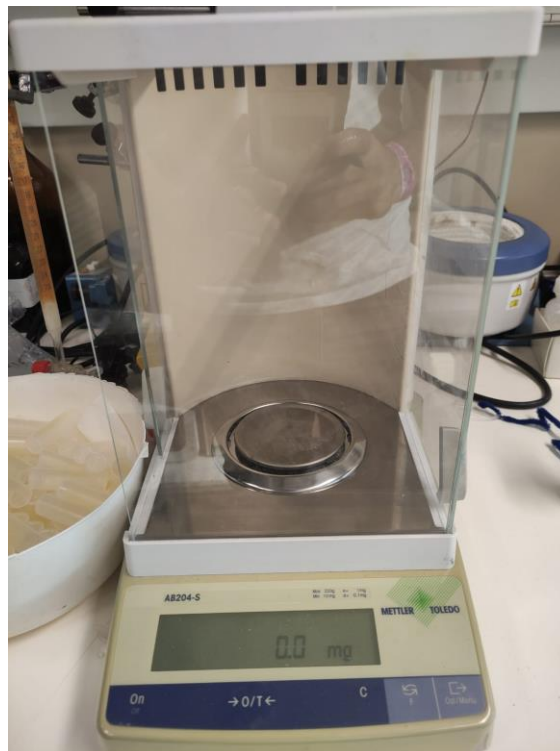


Figura 26 - Balança analítica

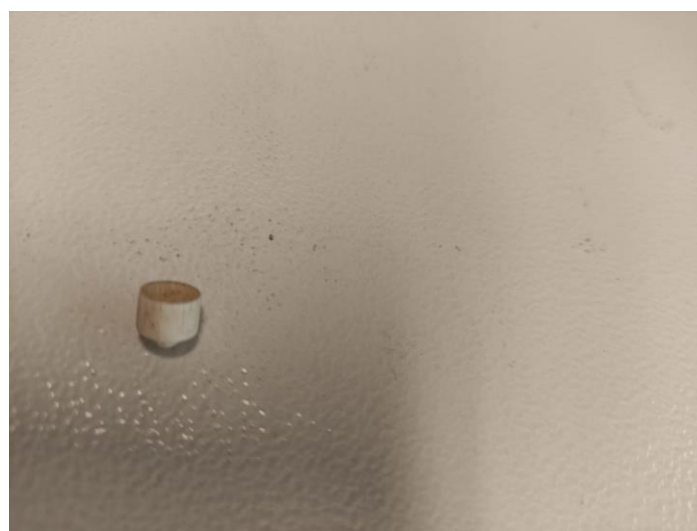


Figura 27 - Cadinho de alumina usado nos ensaios





Figura 28 - Forno onde é colocado o cadinho de alumina com a amostra

### 3.2.1 Condições operatórias dos ensaios

No aparelho em cima referido, as amostras dos sacos de plástico foram sujeitas a um tipo de degradação térmica, por pirólise.

Antes do programa iniciar, o aparelho foi aquecido até aos 40 °C, temperatura à qual se mantém durante 5 min, de forma a haver um equilíbrio entre a temperatura da amostra e a do equipamento antes do programa começar. Em simultâneo, o forno foi sujeito ao fluxo contínuo da corrente de N<sub>2</sub>, com um caudal de 20 ml/min, com o objetivo de purgar todo o ar do sistema e todas as impurezas que estiverem presentes.

Passados os 5 minutos, o programa começa, até chegar aos 800 °C. Este crescimento de temperatura é feito a ritmos diferentes, dependendo do objetivo do ensaio, tendo sido usadas taxas de aquecimento de 20 °C/min, 30 °C/min, 40 °C/min e 100 °C/min. Quando chega aos 800 °C, há de novo uma estabilização do sistema a essa temperatura, durante 5 min. Após o término desse tempo, arrefece-se o equipamento, a uma taxa de 50 °C/min, até chegar aos 40 °C, dando-se por terminado o ensaio. Na figura 29 encontra-se representado o perfil de temperaturas do programa.

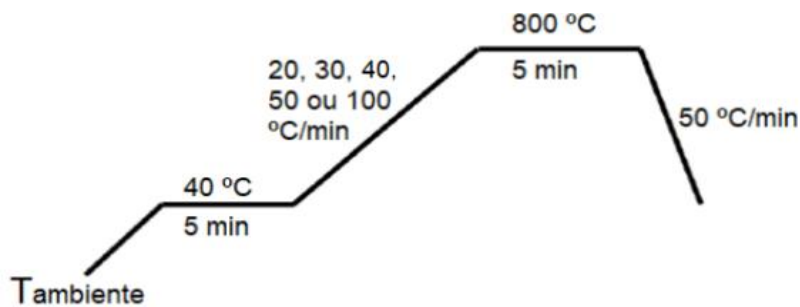


Figura 29 - Perfil de temperaturas do equipamento

### 3.3 Reator

Foram também realizados ensaios de pirólise no reator, com o intuito de serem recolhidos os produtos para posterior análise por cromatografia gasosa. Em primeiro lugar, o sistema é todo fechado e faz-se passar uma corrente de  $N_2$  para inertizar o sistema. É usado um banho termostático regulado (Frigiterm P Selecta) para ajudar na condensação dos gases e no arrefecimento do sistema. Passados 10 minutos, liga-se o sistema a um balão volumétrico, que contém 1 litro de água, que servirá para capturar os gases mais leves provenientes da reação, ao passo que o coletor sequestra os resíduos líquidos, permanecendo os resíduos sólidos no reator, que fica dentro do forno (Termolab Fornos Elétricos, LDA). O sistema é fechado com o condensador que condensa os gases dos compostos mais pesados.

Este forno segue um perfil de temperaturas controlado por um programa, estabelecido no programador (Prog Controller FP21 Shimaden) do forno. A temperatura do reator vai sendo medida através de um termopar, que vai sendo registada num display (DM4000 Status Instruments L1D, que se encontra dentro deste e está conectado ao forno, onde vão aparecendo os valores da temperatura SetPoint, que é a temperatura prevista pelo programa, e a temperatura a que se encontra o forno. Na figura 30 encontra-se representada a montagem dos ensaios.



Figura 30 - Montagem dos ensaios de reator. 1 - Forno; 2 - Reator; 3 - Adaptador; 4 - Coletor; 5 - Condensador; 6 - Balão volumétrico; 7 - Termorregulador; 8 - Termopar; 9 - Display das temperaturas: 9.1 - Temperatura SetPoint; 9.2 - Temperatura do reator; 9.3 - Botões de programação; 10 - Temperatura do forno

### 3.3.1 Condições operatórias

Como referido anteriormente, o aumento da temperatura é controlado por um programa intrínseco ao forno. Este programa, numa primeira fase, aplica uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, dos 20 °C aos 500 °C, demorando 48 min. De seguida, mantém a temperatura aplicada ao sistema constante de 500 °C, durante 90 min.

## 3.4 Cromatografia gasosa para os gases

Dos produtos resultantes da reação no reator, separam-se os sólidos, os líquidos e os gases. Estes gases encontram-se sequestrados no balão volumétrico, para posterior análise no cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-9A), com o intuito de se perceber que componentes são formados após a despolimerização das amostras. Do balão volumétrico, retiram-se 2  $\mu$ l de gás, que se injetam através da membrana de injeção do cromatógrafo. No computador, é configurado o programa para o decorrer da cromatografia. Na figura 31 encontra-se o equipamento utilizado nestas análises.



Figura 31 - Equipamento de cromatografia gasosa com *plotter* para imprimir os cromatograma

### 3.5 Cromatografia gasosa para os líquidos

Depois de coletado o líquido resultante da reação, este é igualmente analisado para estudo dos compostos resultantes da despolimerização, com recurso a um cromatógrafo (Perkin-Elmer Clarus 680). São retirados também 2  $\mu$ l de líquido, injetados num furo na parte superior do equipamento. É também configurado precedentemente o programa utilizado para a execução da cromatografia. Na figura 32 encontra-se o equipamento utilizado nestas análises.

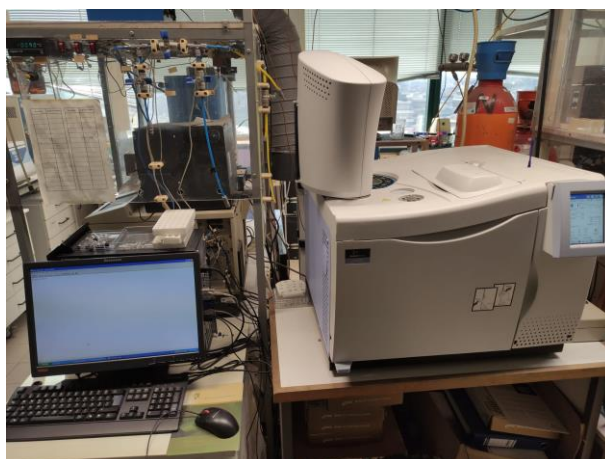


Figura 32 - Equipamento de cromatografia gasosa usada para os líquidos, com o computador para obtenção dos resultados à esquerda e o cromatógrafo à direita

## 4. Resultados e discussão

São apresentados e discutidos neste capítulo os resultados das análises de TGA-DSC, os quais são comparados com outros resultados encontrados na literatura. São também comparados os diferentes ensaios, sob diferentes condições.

São também apresentados os parâmetros cinéticos obtidos para a degradação do PE e os resultados dos cromatogramas dos diferentes ensaios.

### 4.1 Análise TGA-DSC

Para o estudo da degradação térmica do HDPE realizaram-se ensaios do aparelho de TGA-DSC, num intervalo de temperaturas dos 40 aos 800 °C, sob taxas de aquecimento variáveis entre os ensaios. Na figura 32 apresenta-se um exemplo das curvas de DTG e do Heat Flow para uma amostra, sob uma taxa de 20 °C/min e sem catalisador, enquanto na figura 34 está representada a curva DSC para este mesmo ensaio.

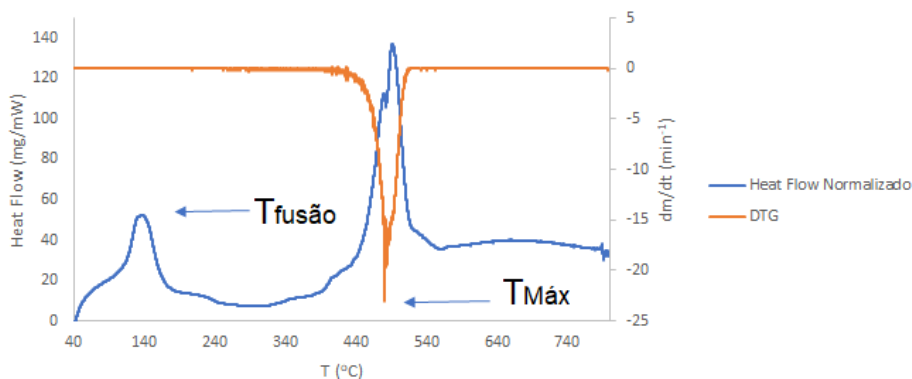


Figura 33 - Exemplo de uma curva de DTG e do Heat Flow Normalizado. Estas curvas são do ensaio da amostra virgem de HDPE 20 °C/min

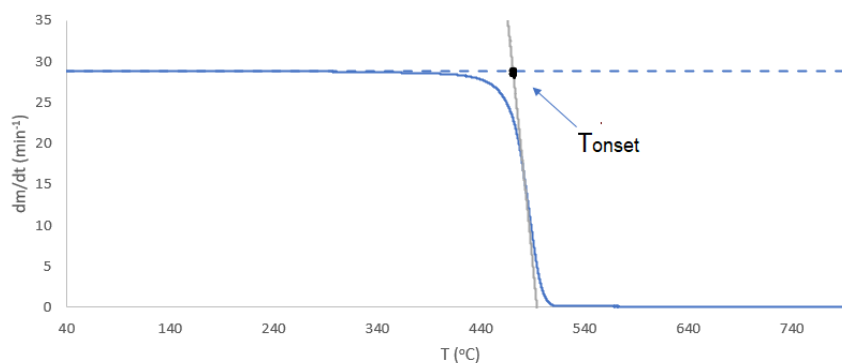


Figura 34 - Exemplo de uma curva de degradação e obtenção da Tonset. Esta curva é do ensaio da amostra virgem de HDPE 20 °C/min

Como está representado na figura 34, a  $T_{\text{onset}}$  (temperatura que reflete o início da degradação do polímero) obtém-se intersecando uma linha de base horizontal traçada com o valor da massa inicial e com uma linha tangente no ponto de inflexão, que simboliza a temperatura máxima (observável na figura 33). São produzidos produtos cada vez mais leves à medida que a temperatura vai aumentando, levando à evaporação do material e conseqüente perda de massa. Para haver esta perda de massa, o material absorve energia, quebrando as ligações entre as moléculas, que se traduz num pico descendente, ou endotérmico, na curva DTG. Em relação à fusão do polímero, esta é observável na curva de Heat Flow da figura 33, contudo esta não é caracterizada na curva DTG pois não é acompanhada de perda de massa.

Com o objetivo de se obter a intensidade dos picos de degradação dos ensaios fez-se uma ligação entre o início e o término do pico e recorreu-se ao método dos trapézios, como exemplificado na figura 35.

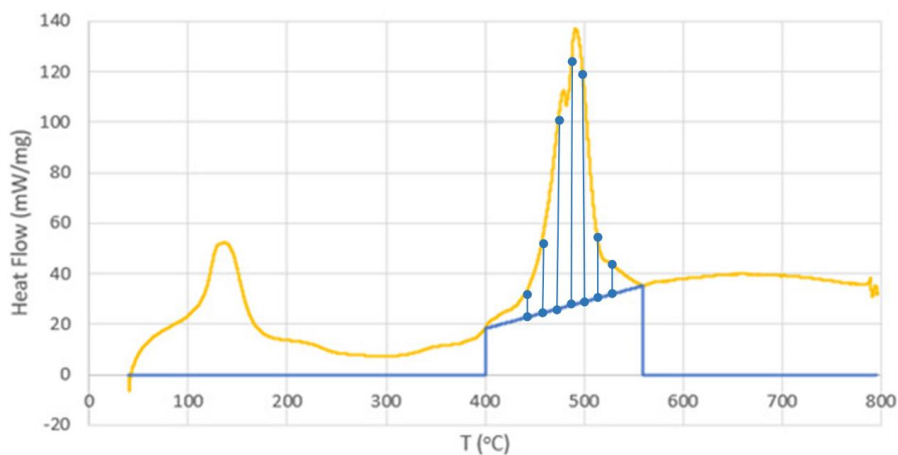


Figura 35 - Exemplo gráfico do método dos trapézios. Esta curva é pertencente aos resultados do ensaio da amostra virgem de HDPE 20 °C/min

## 4.1.1 Resultados da análise TGA-DSC

### 4.1.1.1 Diferentes partes do saco

Para iniciar a análise deste material, primeiramente realizaram-se 3 ensaios a uma velocidade de 20 °C/min, visto que o saco contém 3 zonas diferentes, sendo elas a zona normal, a zona com corante e a zona com prensa (visíveis na figura 36), efetuaram-se os 3 ensaios, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. OS gráficos resultantes do DTG e do DSC estão apresentados na figura 37, na tabela 9 estão representados os valores das temperaturas mais relevantes, bem como as áreas dos picos de degradação.





Figura 36 - Diferentes zonas do saco: 1 – Zona prensada; 2 – Zona com corante; 3 – Zona normal

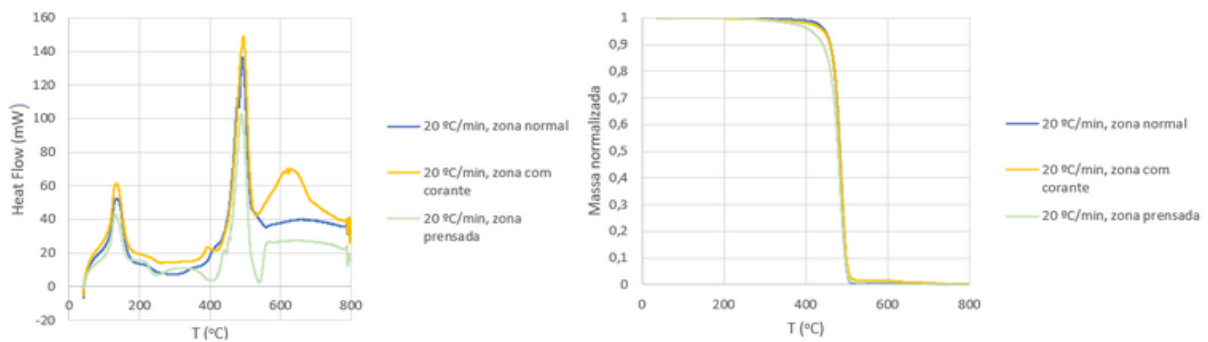


Figura 37 - Curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) dos ensaios das diferentes zonas do saco

Tabela 9 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios às diferentes zonas do saco

Ensaio	T <sub>fusão</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máxima</sub> (°C)	Área (mW/g)
1 - Zona normal	136,4	470,9	481,7	1,7 x 10 <sup>5</sup>
2 - Zona com corante	136,7	472,0	482,1	1,4 x 10 <sup>5</sup>
3 - Zona prensada	131,3	462,6	484,8	2,2 x 10 <sup>5</sup>

Observando os gráficos do Heat Flow, aquando da fusão, todos têm um comportamento semelhante, com as T<sub>fusão</sub> a não terem variações significativas. Quanto à degradação das amostras, a

zona prensada teve um início ligeiramente adiantado face aos outros 2 ensaios, que pode dever-se a um enfraquecimento das ligações do material, visto que esta prensagem foi provavelmente fruto de um tratamento com calor, contudo o ensaio 3 apresenta um pico significativamente mais intenso que os outros 2 ensaios. Este facto também se traduz na curva DSC, que apesar de acompanhar as restantes curvas, há uma degradação inicial mais rápida. Em relação à bossa após a degradação do ensaio 2, esta não reflete perda de massa pois ao observar-se a curva correspondente de TGA nota-se que já não há massa de amostra restante, pelo que pode ter-se devido a uma interferência ou a um erro de cálculo do equipamento. Com os resultados expressos na tabela 9, pode-se concluir que não houve diferenças significativas entre os ensaios, contudo, nas análises posteriores, recorreu-se sempre a amostras da zona normal.

#### 4.1.1.2 Diferentes taxas de aquecimento

De seguida, foram efetuados ensaios a taxas de aquecimento diferentes (40 °C/min, 50 °C/min e 100 °C/min) para se estudar a influência deste fator nos resultados. A figura 38 representa as curvas de Heat Flow e de TGA resultantes, com os valores mais importantes apresentados na tabela 10.

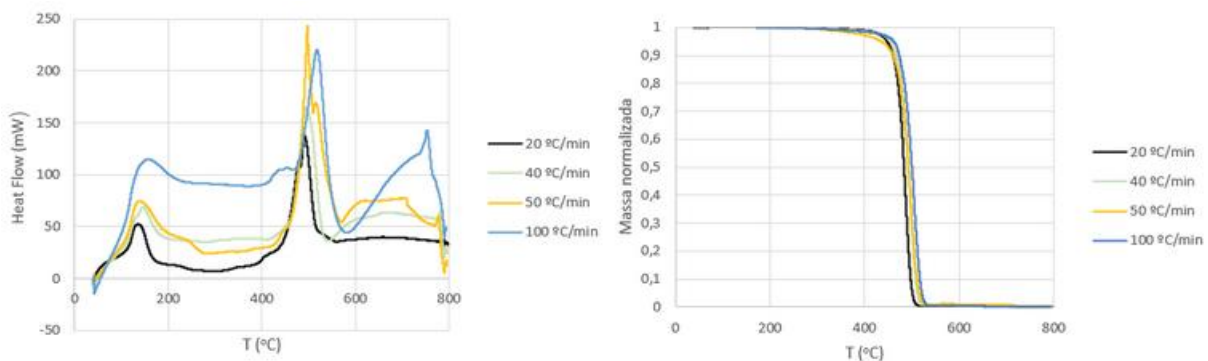


Figura 38 - Curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) dos ensaios a diferentes taxas de aquecimento

Tabela 10 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios com diferentes taxas de aquecimento

Ensaio	T <sub>fusão</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máxima</sub> (°C)	Área (mW/g)
1 - 20 °C/min	136,4	470,9	481,7	1,7 x 10 <sup>5</sup>
4 - 40 °C/min	145,8	475,3	491,1	2,5 x 10 <sup>5</sup>
5 - 50 °C/min	146,5	473,7	497,3	4,0 x 10 <sup>5</sup>
6 - 100 °C/min	157,6	482,9	502,9	3,8 x 10 <sup>5</sup>



Como seria de esperar, ao longo das curvas de Heat Flow, com o aumento da velocidade de varrimento dos ensaios, a potência fornecida no decorrer dos ensaios vai aumentando, pois a quantidade de energia envolvida é a mesma, só que é consumida num intervalo de tempo mais curto, acabando também por influenciar a intensidade dos picos. Também se verifica um deslocamento horizontal dos picos para a direita, que se deve essencialmente a questões cinéticas, facto este que se pode verificar com os resultados expressos na tabela 10, observando-se que as temperaturas vão aumentando com o aumento das taxas de aquecimento, tal como as áreas dos picos. Em relação às curvas DSC, também há um deslocamento para a direita com o aumento da taxa de aquecimento, pois com este aumento, há menos tempo para a quebra das ligações no polímero e estas vão sendo quebradas a temperaturas maiores.

#### 4.1.1.3 Uso de catalisador

Com o objetivo de ser necessária uma menor quantidade de energia para o mesmo fim e para a degradação ocorrer a temperaturas mais baixas, recorreu-se a um catalisador, para baixar a energia de ativação. Na figura 39 encontra-se representado o efeito que o catalisador tem numa reação.

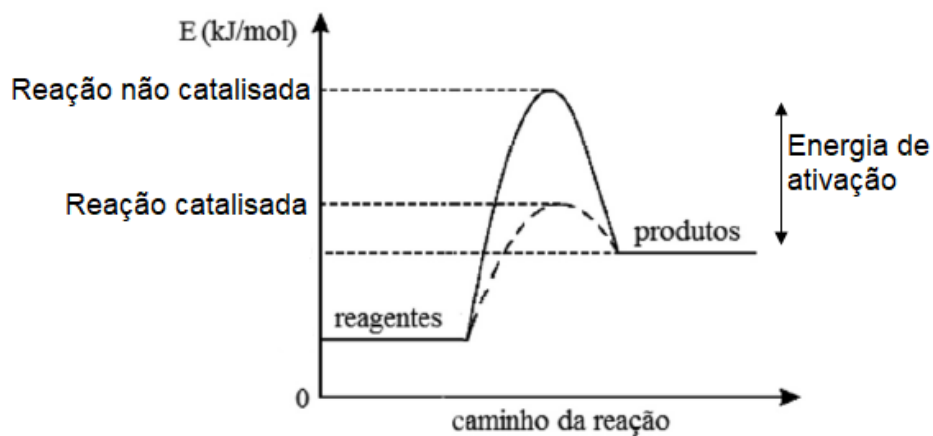


Figura 39 - Efeito do catalisador na reação. Adaptado de [97]

Posto isto, efetuaram-se ensaios a 20 °C/min, com diferentes massas de catalisador (0,9 mg, 1,5 mg e 2,3 mg). Na figura 40 encontram-se representadas as curvas resultantes dos ensaios, enquanto as temperaturas mais importantes e as intensidades dos picos estão apresentadas na tabela 11.

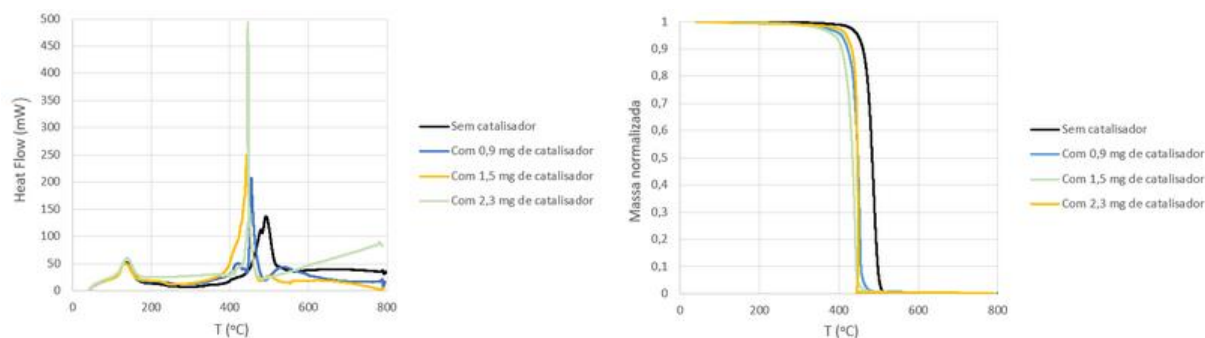


Figura 40 - Curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) dos ensaios com diferentes massas de catalisador

Tabela 11 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios com diferentes massas de catalisador

Ensaio	T <sub>fusão</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máxima</sub> (°C)	Área (mW/g)
1 - Sem catalisador	136,4	470,9	481,7	1,7 x 10 <sup>5</sup>
7 - Com 0,9 mg de catalisador	130,9	432,9	449,3	8,0 x 10 <sup>4</sup>
8 - Com 1,5 mg de catalisador	131,9	422,8	440,3	2,9 x 10 <sup>5</sup>
9 - Com 2,3 mg de catalisador	138,6	446,1	447,4	2,4 x 10 <sup>4</sup>

Tendo em conta a curva de Heat Flow sem catalisador, observa-se um deslocamento horizontal de cerca de 40 °C em relação às curvas com catalisador, conforme o esperado. Em relação às curvas TGA, a massa começa a degradar mais tarde no ensaio sem catalisador, indo de encontro aos resultados do DSC. Comparando agora os resultados com as diferentes massas de catalisador, as curvas DSC não apresentam diferenças significativas entre elas, a não ser o facto de a degradação começar mais cedo para a curva de 1,5 mg. No ensaio 7, a massa de catalisador utilizada pode não ter sido suficiente, funcionando como fator limitante da reação catalítica, ao passo que no ensaio 9 o efeito pode ter sido inverso, sendo o polímero o reagente limitante.

De forma análoga à secção 4.1.1.2, também se realizaram ensaios a amostras sob diferentes taxas de aquecimento, tentando sempre ter uma massa semelhante de catalisador. Foram usadas velocidades de 30 e 100 °C/min. Os resultados encontram-se expressos na figura 41 e na tabela 12.

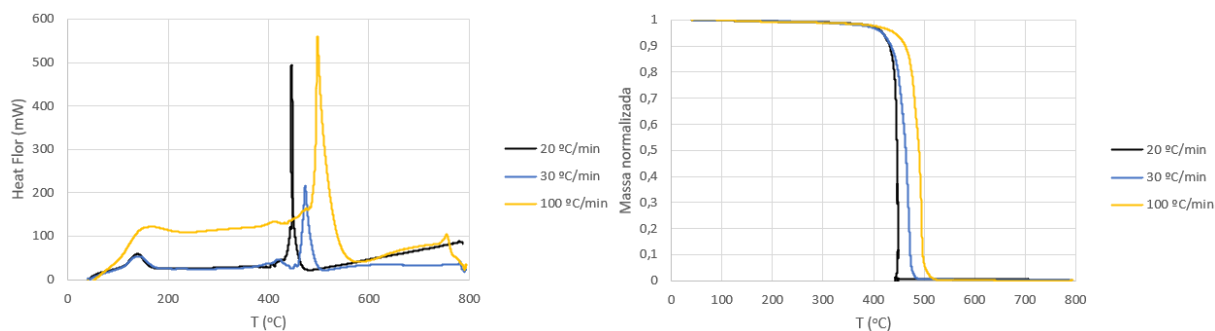


Figura 41 - Curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) dos ensaios com catalisador, sob diferentes taxas de aquecimento. A 20 °C/min, foi usada uma massa de 2,3 mg de catalisador, a 30 °C/min foi de 2,4 mg e a 100 °C/min também foi de 2,4 mg

Tabela 12 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios com catalisador, sob diferentes taxas de aquecimento

Ensaio	T <sub>fusão</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máxima</sub> (°C)	Área (mW/g)
9 - 20 °C/min	138,6	446,1	447,4	2,4 x 10 <sup>4</sup>
10 - 30 °C/min	143,8	448,9	466,5	1,5 x 10 <sup>5</sup>
11 - 100 °C/min	167,7	482,6	494,9	5,4 x 10 <sup>5</sup>

Observando os resultados do TGA, repara-se que à medida que as taxas de aquecimento vão aumentando, as curvas também vão sofrendo um deslocamento para a direita, como era de prever. Tal facto também pode ser observado na secção 4.1.1.2. O catalisador, com o aumento de  $\beta$ , vai perdendo a sua eficácia pois a reação catalítica dá-se preferencialmente a temperaturas mais baixas, ao passo que a temperaturas mais altas a reação de degradação é a favorita. Na figura 42 pode-se perceber graficamente a razão que leva a este acontecimento.

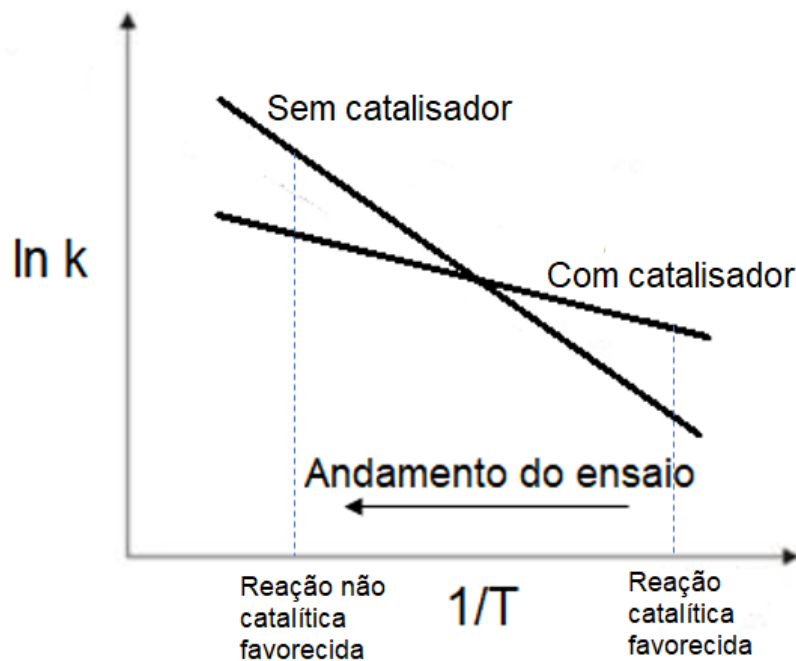


Figura 42 - Gráfico representativo da equação de Arrhenius para um ensaio com catalisador e outro sem. Visto que o declive é  $-\frac{E_a}{R}$ , o ensaio catalítico, como tem energia de ativação mais baixa, tem um declive menor

Ao observar-se a figura 42, pode-se deduzir que quanto mais depressa se chegar a temperaturas mais altas (quanto maior o  $\beta$ ), mais rapidamente se favorece a reação não catalítica. Nas curvas de degradação de massa (figura 41), constata-se que a degradação vai começando cada vez mais tarde consoante o aumento de  $\beta$ , pois há cada vez menos tempo de reação catalítica, e a velocidade à qual o material se degrada também vai diminuindo, podendo mesmo notar-se que há 2 declives cada vez mais perceptíveis, como se pode verificar na figura 43, enquanto no ensaio a  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  a reação favorecida é quase sempre a catalítica. Em relação à área dos picos de degradação, como seria de esperar, vão aumentando de intensidade com o aumento da taxa de aquecimento pois, como já foi referido anteriormente, é necessário fornecer-se um maior volume de energia num intervalo de tempo maior para se dar a degradação.

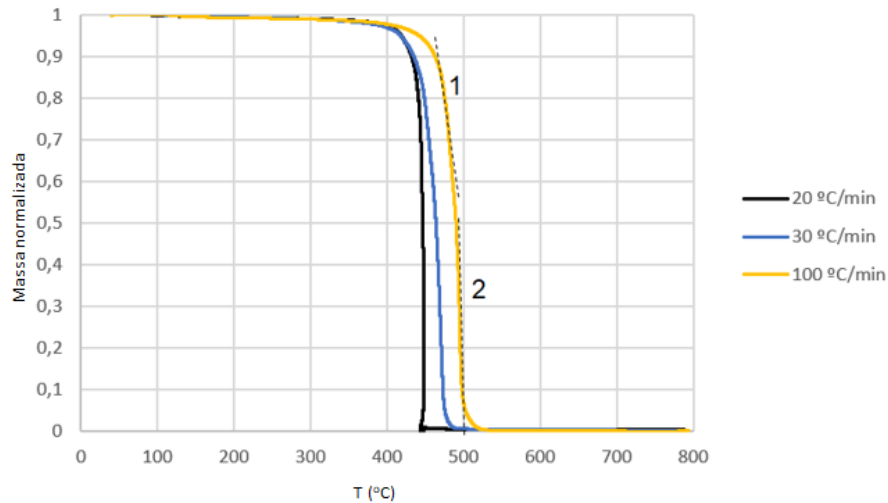


Figura 43 - Reação catalítica (1) vs Reação não catalítica (2). Gráfico referente aos ensaios 7, 8 e 9

Foram realizadas análises posteriormente para se fazer um estudo em relação à eficácia do catalisador após usos consecutivos da mesma substância, com o objetivo de verificar se este se desativa ou não. Visto que o catalisador tem uma temperatura de degradação bastante superior à que é atingida no ensaio, este fica depositado no fundo do cadinho, sendo reutilizado para o ensaio seguinte. Foram efetuados 5 ensaios com o mesmo material. Os resultados podem ser visualizados na figura 44 e na tabela 13.

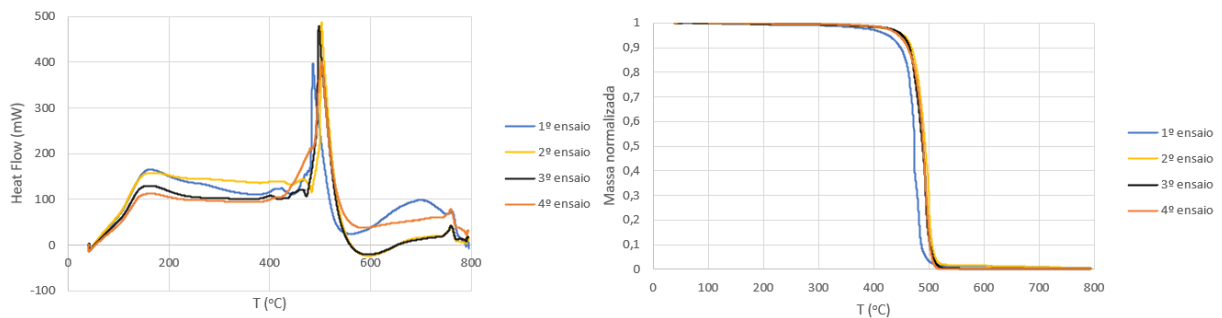


Figura 44 - Curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) dos ensaios com catalisador, para verificar desativação do mesmo

Tabela 13 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios com catalisador, para verificar desativação do mesmo

Ensaio	T <sub>fusão</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máxima</sub> (°C)	Área (mW/g)
12 - 1º ensaio	162,3	469,2	473,7	2,9 x 10 <sup>5</sup>
13 - 2º ensaio	168,0	485,4	499,7	3,5 x 10 <sup>5</sup>
14 - 3º ensaio	160,7	478,2	494,5	5,0 x 10 <sup>5</sup>
15 - 4º ensaio	160,2	477,3	491,6	6,8 x 10 <sup>5</sup>

Nas curvas de DSC nota-se uma ligeira diferença entre a curva do primeiro ensaio e as restantes, no facto do pico de degradação estar ligeiramente mais à esquerda. Em relação às de TGA, é mais notória esta diferença, sendo bastante diferente o comportamento entre o primeiro e os demais ensaios. Neste primeiro, como já foi referido na figura 43, são visíveis os dois declives referentes à reação catalítica e à não catalítica, ao passo que nos ensaios 13, 14 e 15 este pormenor não é tão evidente. Pelos dados da tabela 13, verifica-se esta distinção nas T<sub>onset</sub> e nas T<sub>máxima</sub>, com diferenças da ordem dos 20 °C. Também é de notar o crescimento das áreas dos picos. Com estes resultados, há condições para se concluir que houve diminuição da atividade catalítica, ou seja, houve desativação do catalisador. Tal facto deve-se à acumulação de coque nos centros ativos do mesmo, que causa entupimento destes centros onde ocorre a reação catalítica.

#### 4.1.1.4 Amostras recolhidas do mar

No dia 13 de Junho, foram depositadas no mar, mais especificamente na doca de Oeiras amostras para serem retiradas periodicamente, e assim estudar-se o efeito da ação marinha, solar ou mesmo animal neste material. Para tal, colocaram-se diversos sacos dentro de um saco de rede (figura 45), com o intuito de haver contacto com a água, o qual se prendeu ao paredão (figura 46) de forma que permanecesse dentro do mar. O objetivo deste estudo é verificar a possibilidade de reciclagem ou mesmo da reutilização de materiais deste tipo quando capturados à deriva no mar. Quando apanhados, os sacos vinham repletos de resíduos marinhos (figura 47).

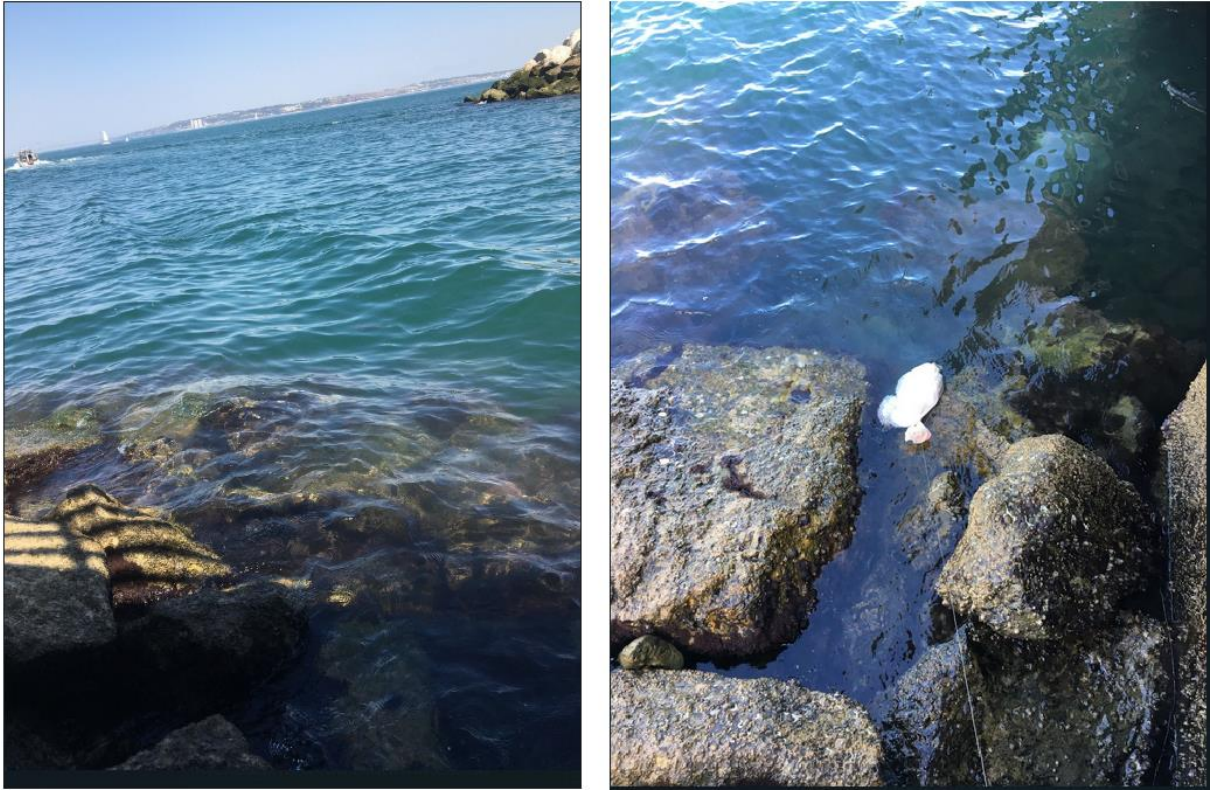


Figura 45 - Local onde se construiu o ambiente controlado de deposição dos plásticos



Figura 46 - Saco de rede da fruta do Pingo Doce, onde foram colocadas as amostras





Figura 47 - Saco das amostras depois de retirado do mar

No dia 22 de Junho, foram retiradas as primeiras amostras e levadas para o laboratório para futura análise. Para esta análise, fez-se um tratamento prévio às amostras, passando por um processo de lavagem e secagem (passando as amostras por água corrente e secando com recurso a ar comprimido), simulando um tratamento industrial. Numa primeira instância, estes resultados foram comparados com os ensaios já realizados, sem catalisador. Como o intervalo de tempo passado no ambiente de estudo não foi muito prolongado, não se esperavam alterações muito significativas. Na figura 48 comparam-se os resultados destas amostras com ensaios realizados anteriormente, sem catalisador e a 20 °C/min, com valores mais concretos apresentados na tabela 14.

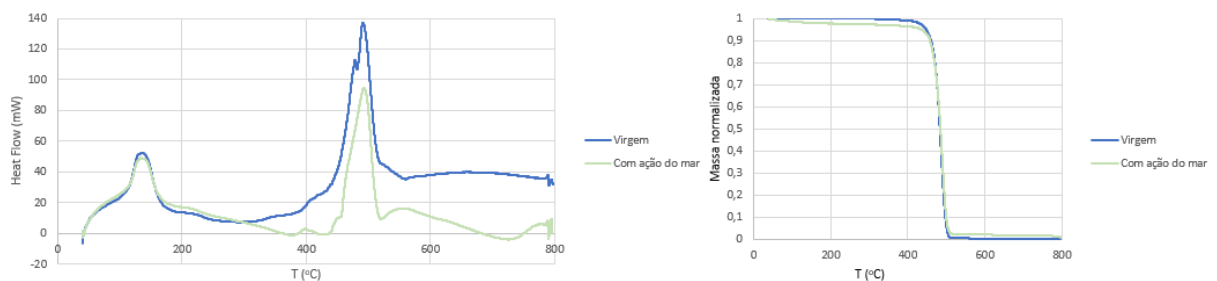


Figura 48 - Comparação entre as curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) do ensaio virgem (sem ação do mar), com o ensaio em estudo



Tabela 14 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios virgem e com ação do mar

Ensaio	T <sub>fusão</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máxima</sub> (°C)	Área (mW/g)
1 - Virgem	136,4	470,9	481,7	1,7 x 10 <sup>5</sup>
16 - Amostra do mar (22-06)	133,9	469,0	490,7	1,1 x 10 <sup>5</sup>

Dos resultados de DSC pode-se observar que é necessária uma maior potência ao longo do tempo no ensaio da amostra virgem. Em primeiro lugar, isto pode significar que a amostra pode ter perdido algumas das características, resultando em ligações mais fracas. Comparando as áreas dos picos, denota-se uma diferença de 65%, que vem dar mais força a esta teoria. Outra razão plausível deve-se ao facto da amostra provavelmente ainda conter resquícios de água, como se pode reparar nos gráficos TGA, visto que há uma pequena percentagem de massa perdida antes da degradação.

Realizou-se seguidamente um ensaio a 20 °C/min com catalisador, para se verificar se o catalisador tem o mesmo poder catalítico com este tipo de amostras. Os resultados do TGA-DSC estão representados na figura 49 e na tabela 15, comparados com um ensaio igual sem ação do mar.

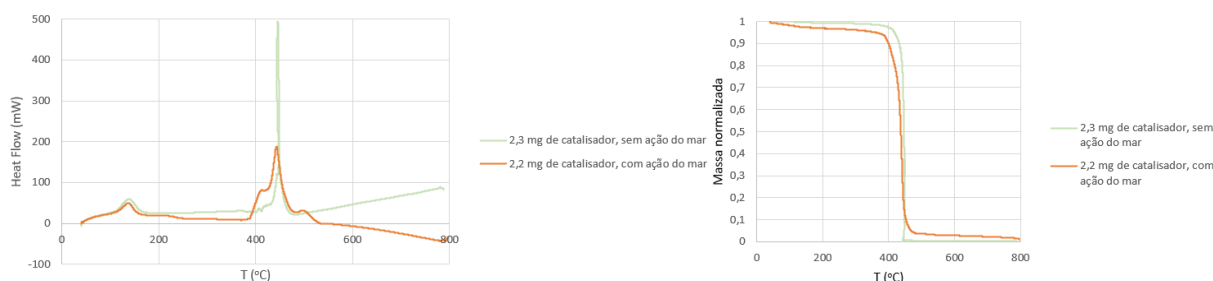


Figura 49 - Comparação entre as curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) dos ensaios com catalisador, com e sem ação do mar

Tabela 15 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios virgem e com ação do mar

Ensaio	T <sub>fusão</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máxima</sub> (°C)	Área (mW/g)
9 - 2,3 mg de catalisador, sem ação do mar	138,6	446,1	447,4	2,4 x 10 <sup>4</sup>
17 - 2,2 mg de catalisador, com ação do mar (22-06)	136,3	424,3	440,8	2,7 x 10 <sup>5</sup>

No ensaio com ações externas, uma vez mais houve uma secagem deficiente do material, visível na perda de massa pré-degradação. Apesar do pico de degradação ser 1 ordem de grandeza mais intenso, não se perdeu poder catalítico, pois a degradação ocorreu antes da do ensaio 9, denotando-se mesmo os 2 declives (explicados na figura 42), o catalítico e o não catalítico.

Tendo em conta os resultados, apesar de haver algumas diferenças entre os ensaios, estas não são muito significativas. Foram coletadas amostras no dia 9 de Julho, quase 1 mês depois, com

as quais se realizaram mais ensaios, pois eram expectáveis alterações mais consideráveis, visto que o tempo de exposição foi maior. A estas amostras foi também feito um tratamento prévio, para não haver contaminação de água salgada ou mesmo de impurezas de origem vegetal. Na figura 50 e na tabela 16 comparam-se os resultados obtidos com os do ensaio 1, a 20 °C/min e sem catalisador.

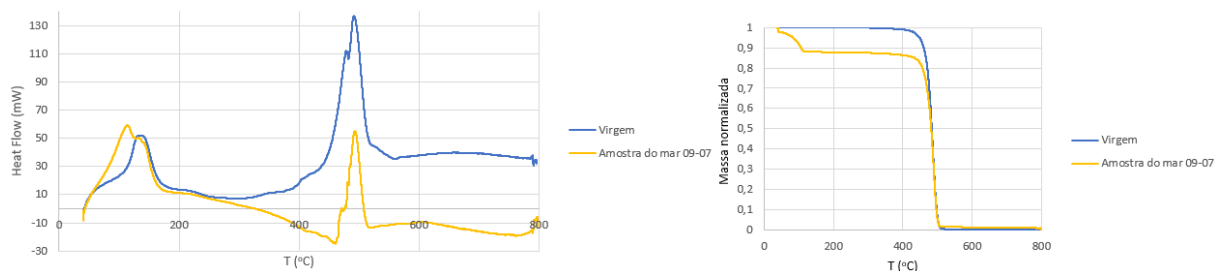


Figura 50 - Comparação entre as curvas de Heat Flow normalizado (esquerda) e de TGA (direita) do ensaio 1 e da amostra do mar, a 20 °C/min

Tabela 16 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios 1 e das amostras de 9 de Julho

Ensaio	T <sub>fusão</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máxima</sub> (°C)	Área (mW/g)
1 - Virgem	136,4	470,9	481,7	1,7 x 10 <sup>5</sup>
18 - Amostra do mar (09-07)	113,7	466,6	483,1	3,5 x 10 <sup>4</sup>

A fusão deu-se cerca de 23 °C antes do ensaio virgem, fruto de resíduos de água ainda presentes após a lavagem da amostra e de uma secagem deficiente, facto observável no gráfico TGA, com a perda de cerca de 10% da massa por volta dos 110 °C. De forma análoga ao ensaio 16, também houve um decréscimo de energia fornecida, principalmente no pico de degradação, o que pode indicar a perda de certas características do material, contudo as curvas de degradação dos 2 ensaios são bastante semelhantes.

Para se tirarem algumas dúvidas acerca do comportamento das amostras após ações externas, realizaram-se ensaios a outras velocidades de varrimento, a 50 °C/min e a 100 °C/min. A figura 51 retrata as comparações entre os resultados a 50 °C/min, enquanto na figura 52 se comparam para 100 °C/min. Na tabela 17 estão organizadas as temperaturas mais relevantes no estudo.

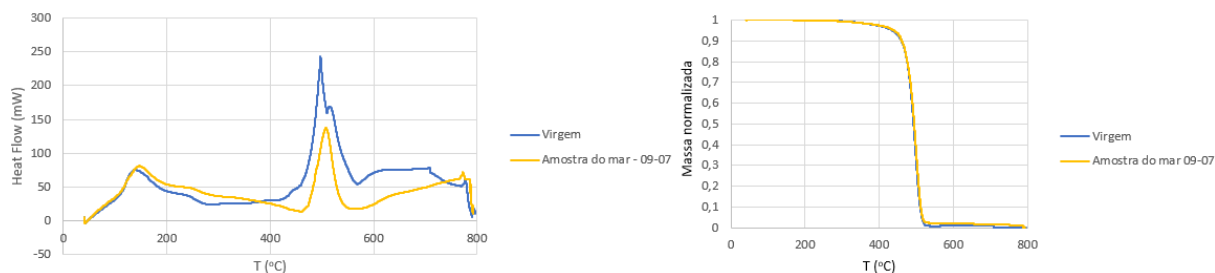


Figura 51 - Comparação entre as curvas de Heat Flow (esquerda) normalizado e de TGA (direita) dos ensaios a 50 °C/min, virgem e com ação do mar

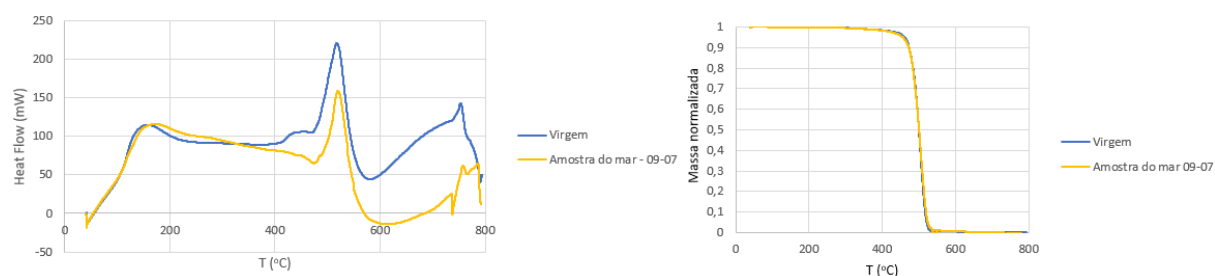


Figura 52 - Comparação entre as curvas de Heat Flow (esquerda) normalizado e de TGA (direita) dos ensaios a 100 °C/min, virgem e com ação do mar

Tabela 17 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos ensaios a 50 e a 100 °C/min, com e sem ação do mar

09-07	Ensaio	T <sub>fusão</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máxima</sub> (°C)	Área (mW/g)
50 °C/min	19 - Virgem	146,5	473,7	497,3	4,0 x 10 <sup>5</sup>
	20 - Com ação do mar	146,8	472,9	485,5	2,0 x 10 <sup>5</sup>
100 °C/min	11 - Virgem	157,6	482,9	502,9	3,8 x 10 <sup>5</sup>
	21 - Com ação do mar	173,9	480,4	506,2	2,0 x 10 <sup>5</sup>

Apesar de não haver diferenças significativas quando comparando as curvas de TGA, tanto a 50 °C/min como a 100 °C/min, como já tinha acontecido nos ensaios anteriores, há um facto que permanece, as amostras do mar necessitam sempre de um menor fornecimento de energia quando comparadas com as amostras virgem, dando asas à teoria de que perderam certas características, resultando em energias de ligação mais baixas. Aliado a esta ocorrência também aparecem as áreas dos picos de degradação, que têm cerca de metade da intensidade dos ensaios virgens análogos. Contudo, comparando as temperaturas dos ensaios a iguais velocidades, as temperaturas não sofrem grandes alterações.

Realizou-se um ensaio com recurso ao mesmo catalisador usado em ensaios anteriores. Os resultados deste, executado a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min, encontram-se na figura 53 e na tabela 18.

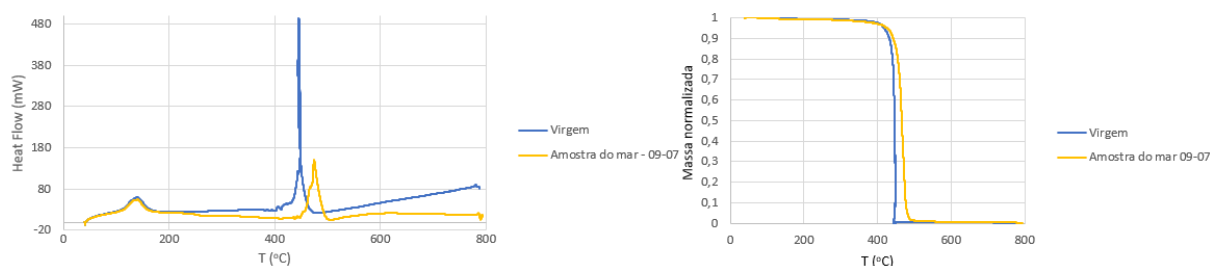


Figura 53 - Comparação entre as curvas de Heat Flow (esquerda) normalizado e de TGA (direita) dos ensaios a 20 °C/min com catalisador, virgem e com ação do mar

Tabela 18 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação dos com e sem ação do mar, a 20 °C/min, com catalisador

Ensaio	T <sub>fusão</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máxima</sub> (°C)	Área (mW/g)
9 - 2,3 mg de catalisador, sem ação do mar	138,6	446,1	447,4	2,4 x 10 <sup>4</sup>
22 - 2,4 mg de catalisador, com ação do mar (09-07)	139,9	454,9	466,5	7,2 x 10 <sup>4</sup>

Contrastando com os resultados com os resultados obtidos para as amostras de dia 22-06, e mesmo com os ensaios sem catalisador para as amostras de dia 09-07, é bastante visível o deslocamento horizontal para a direita que as curvas da amostra do mar sofreram, tanto para o TGA como para o DSC. Também de forma divergente aparecem as intensidades dos picos de degradação, com o da amostra em estudo a ser cerca de 3 vezes mais intenso que o da virgem. Com o intuito de verificar se estes resultados foram fruto ou não de um ensaio mal coordenado, foram concretizados mais 2 ensaios com catalisador, a 50 °C/min e a 100 °C/min. Estes foram depois comparados aos ensaios com a amostras virgem homólogos, comparações essas que se encontram na figura 54 para 50 °C/min e na figura 55 para 100 °C/min, respetivamente, e na tabela 19.

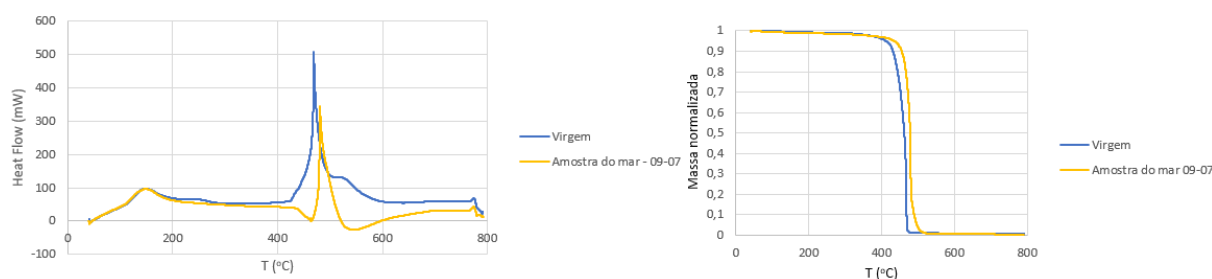


Figura 54 - Comparação entre as curvas de Heat Flow (esquerda) normalizado e de TGA (direita) dos ensaios com e sem ação do mar, a 50 °C/min, com catalisador

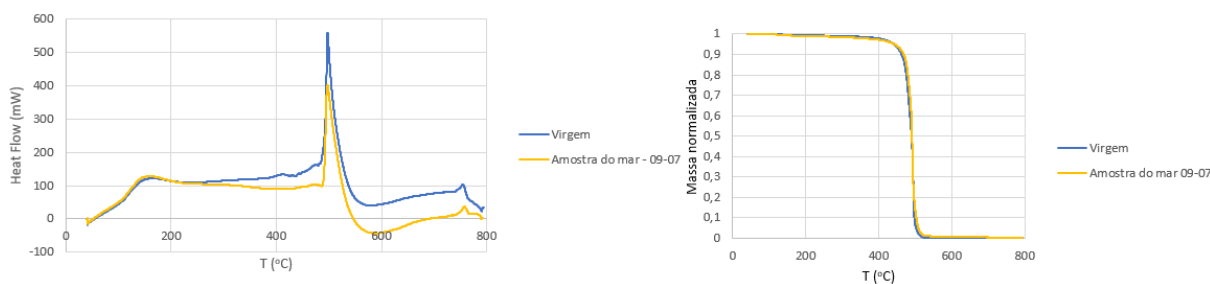


Figura 55 - Comparação entre as curvas de Heat Flow (esquerda) normalizado e de TGA (direita) dos ensaios com e sem ação do mar, a 100 °C/min, com catalisador

Tabela 19 - Temperaturas e áreas dos picos de degradação mais relevantes dos ensaios anteriores

09-07	Ensaio	T <sub>fusão</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máxima</sub> (°C)	Área (mW/g)
50 °C/min	23 - Virgem	147,9	457,5	467,6	5,4 x 10 <sup>5</sup>
	24 - Com ação do mar	149,5	473,7	479,2	2,3 x 10 <sup>5</sup>
100 °C/min	11 - Virgem	167,7	482,6	494,9	5,4 x 10 <sup>5</sup>
	25 - Com ação do mar	161,6	484,3	491,8	3,3 x 10 <sup>5</sup>

Tendo em conta os resultados a 50 °C/min, permanece a tendência de perda de força catalítica, com diferenças na T<sub>máxima</sub> na ordem dos 13 °C, resultando num deslocamento horizontal considerável. Nas curvas TGA, são bem perceptíveis os declives da reação catalítica e não catalítica em ambos os casos, contudo a degradação é mais tardia para o caso da amostra em estudo. Em relação às curvas DSC, tanto para 50 °C/min como para 100 °C/min, o fornecimento de energia é sempre menor e a intensidade dos picos também, concluindo que, quer se use catalisador quer não, há sempre perda de características dos sacos que estiveram em contacto com ações exteriores. Analisando agora os ensaios a 100 °C/min, os resultados aproximaram-se bastante um do outro, as degradações deram-se em instantes semelhantes e as curvas TGA quase que se sobrepõem.

Deste ensaio em diante, era suposto o estudo de mais amostras depositadas no mar, coletadas de mês a mês, contudo, no dia 9 de Agosto, as amostras já não se encontravam onde deveriam estar, podendo ter sido levadas pelo mar ou mesmo apanhadas por alguém. Posto isto, não foram realizados mais ensaios a amostras colocadas no mar.

## 4.1.2 Parâmetros cinéticos

Com o intuito de se compararem os parâmetros cinéticos entre os vários ensaios, construiu-se um modelo para ajustar aos resultados experimentais da curva de TGA. Para tal, recorreu-se à equação 15, que simula a perda de massa ao longo do aumento da temperatura e, por intermédio do método dos mínimos quadrados, com o objetivo de minimizar o somatório das diferenças entre os vários pontos, e da ferramenta Solver do Excel, encontram-se os melhores valores de energia de ativação e de constante de velocidade para cada ensaio.

### 4.1.2.1 Velocidades de varrimento diferentes

Em primeiro lugar, fez-se uma análise aos valores cinéticos resultantes para as velocidades de varrimento de 20 °C/min, 40 °C/min e 100 °C/min, que correspondem respetivamente às figuras 56, 57 e 58. Na tabela 20 encontram-se os parâmetros cinéticos correspondentes.

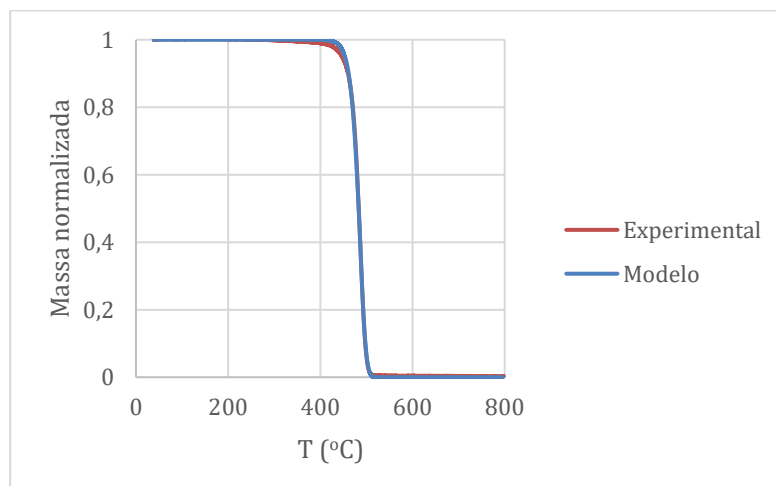


Figura 56 - Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 20 °C/min

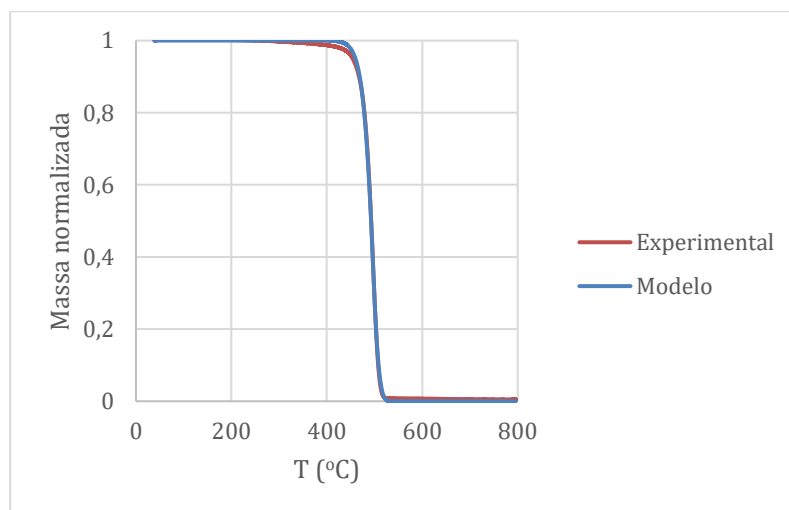


Figura 57 - Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 40 °C/min

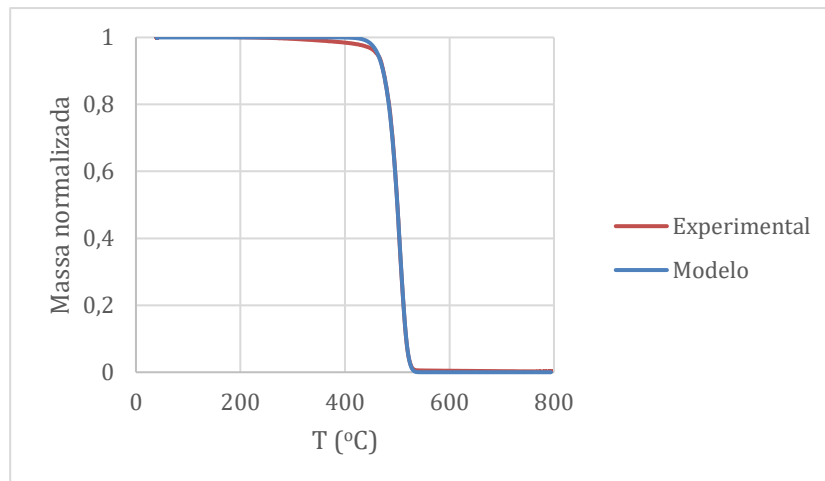


Figura 58 - Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 100 °C/min

Tabela 20 - Valores cinéticos para os ensaios a 20 °C/min, 40 °C/min e 100 °C/min

Ensaio	$E_a$ (kJ/mol)	$k$ (s <sup>-1</sup> )
1 - 20 °C/min	376,9	4,0
5 - 40 °C/min	343,6	3,2
6 - 100 °C/min	310,0	4,8

À primeira vista, parece haver um bom ajuste do modelo às curvas experimentais, a não ser pelo facto do início das degradações estar ligeiramente atrasado. Isto pode dever-se ao facto de, ao longo desta análise cinética, considerar-se que é uma reação de primeira ordem quando na realidade se trata de uma reação mais complexa. Observando os valores da tabela 20, nota-se em primeiro lugar que o valor da energia de ativação vai diminuindo com o aumento das velocidades de varrimento, sendo que estão significativamente afastados da realidade (dentro de muitos resultados da literatura, encontra-se o valor de 197,35 kJ/mol para a reação de degradação do HDPE através de TGA<sup>[98]</sup>).

#### 4.1.2.2 Com catalisador

De seguida, procedeu-se à análise cinética de ensaios a 20 °C/min com massas de 0,9, 1,5 e 2,3 mg de catalisador, com os gráficos respetivamente representados nas figuras 59, 60 e 61 e os valores apresentados na tabela 21.

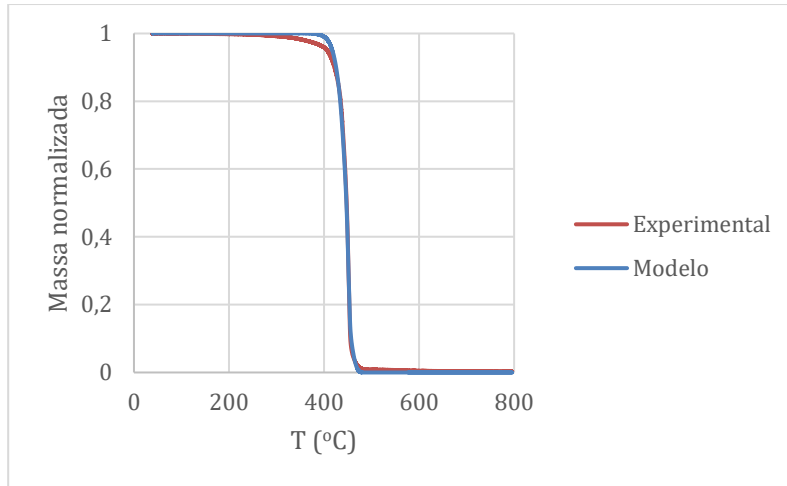


Figura 59 – Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 20 °C/min, com uma massa de catalisador de 0,9 mg

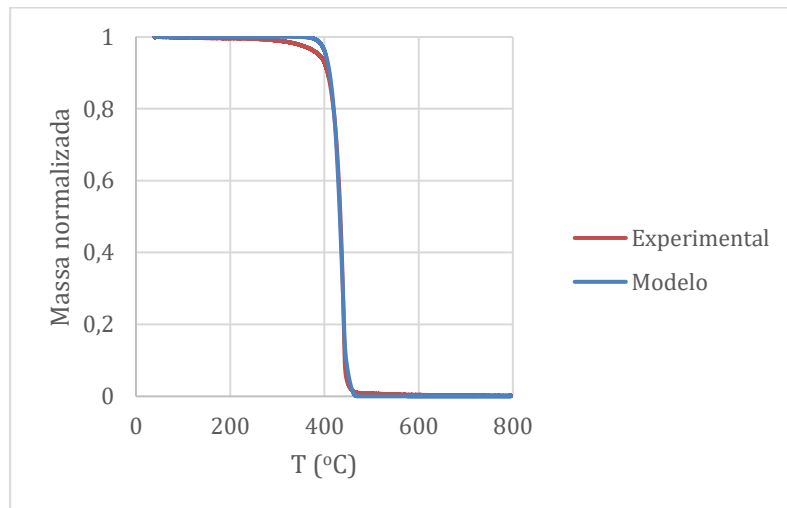


Figura 60 - Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 20 °C/min, com uma massa de catalisador de 1,5 mg

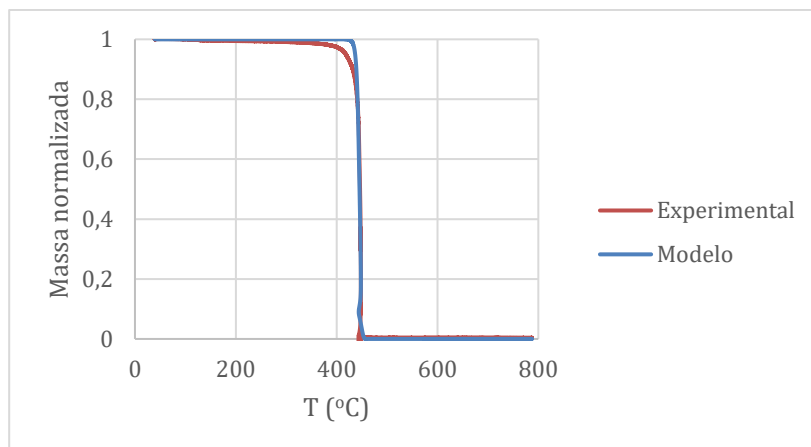


Figura 61 - Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 20 °C/min, com uma massa de catalisador de 2,3 mg



Tabela 21 - Valores cinéticos para os ensaios a 20 °C/min com diferentes massas de catalisador

Ensaio	$E_a$ (kJ/mol)	$k$ (s <sup>-1</sup> )
1 – Sem catalisador	376,9	4,0
7 – 0,9 mg de catalisador	350,1	66,7
8 – 1,5 mg de catalisador	314,9	107,3
9 – 2,3 mg de catalisador	1160,0	$2,7 \times 10^6$

Uma vez mais, há um mau ajuste no início das degradações, que nestes ensaios também pode ter-se devido à reação catalítica. Com a adição do processo catalítico, a complexidade aumenta bastante, pois há mudanças de mecanismos ao longo da degradação. Isto reflete-se nos valores das energias de ativação, que deveriam ser menores que as dos ensaios 1, pois uma reação catalisada terá uma energia de ativação menor que a mesma reação não catalisada, o que não acontece no ensaio 9, que apresenta um valor bastante díspar da realidade. Este modelo é demasiado simples para a complexidade deste processo.

#### 4.1.2.3 Amostras do mar

Por último, analisaram-se as amostras do mar, dos dias 22 de Junho e 9 de Julho, ambas a 20 °C/min, representadas nas figuras 62 e 63. Os valores resultantes encontram-se na tabela 22.

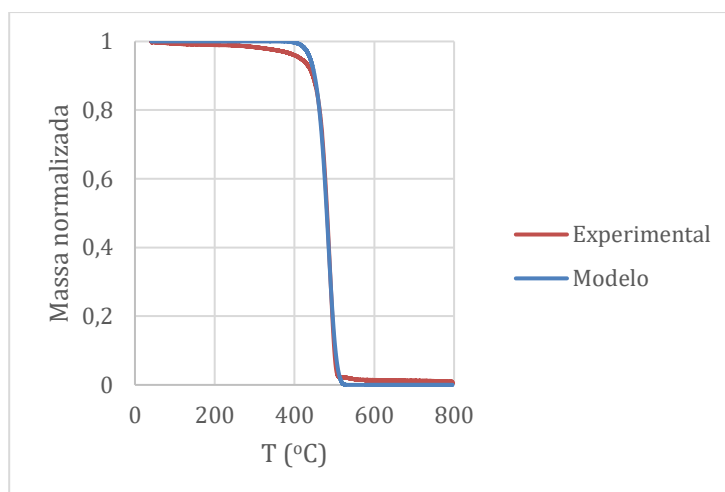


Figura 62 - Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 20 °C/min, para as amostras do mar do dia 22-06

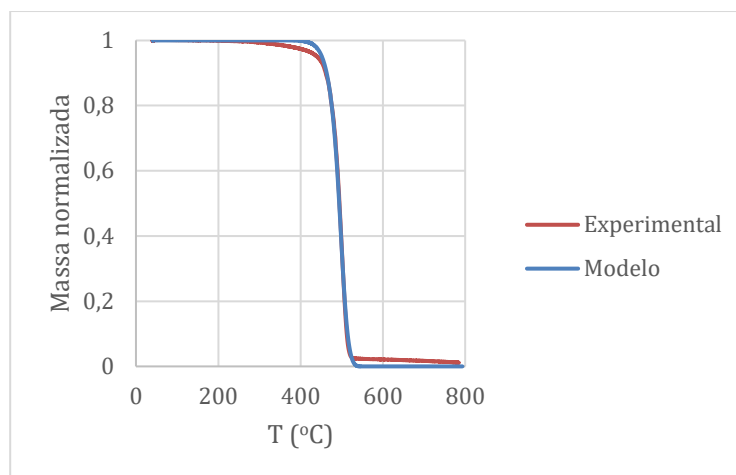


Figura 63 - Ajuste do modelo teórico aos valores experimentais a uma velocidade de 20 °C/min, para as amostras do mar do dia 09-07

Tabela 22 - Valores cinéticos para os ensaios a 20 °C/min para as amostras do mar dos dias 22-06 e 09-07

Ensaio	$E_a$ (kJ/mol)	$k$ (s <sup>-1</sup> )
1 - Virgem	376,9	4,0
5 - 22-06	261,1	2,2
6 - 09-07	261,7	2,7

Nestes ajustes, a adicionar aos factos já referidos entra também a massa que se perde na evaporação da água, que foi utilizada para a lavagem das amostras, o que resulta em ajustes ligeiramente deficientes nos inícios e também após as degradações. É de se notar que houve uma diminuição nos valores da energia de ativação de mais de 100 kJ/mol, que pode significar uma perda de características devido à ação dos fatores externos. Contudo, devido ao ajuste deficiente do modelo, esta diminuição também pode não ter um significado real.

## 4.2 Processo de pirólise com recurso ao reator

Como já foi referido anteriormente, realizaram-se ensaios no reator, para se estudarem os componentes do material, mas também de forma a executar processo de pirólise. Em primeiro lugar, realizou-se um ensaio sem amostra, ou ensaio branco, com o objetivo de se obterem os parâmetros necessários para a construção do gráfico do Heat Flow de cada ensaio. Ao longo destes ensaios, vão sendo medidas as temperaturas do forno e do reator, para construção posterior das curvas de aquecimento. A partir da equação 17 e com recurso à ferramenta Solver do Excel, calcularam-se os parâmetros  $M \times C_p$  (Capacidade calorífica), o produto de  $U$  (Coeficiente global de transferência de calor) com  $A$  (Área de transferência) e  $L$  (Coeficiente de perdas térmicas). Considerou-se 23 °C como a temperatura ambiente, medida no dia 23 de Junho. Na figura 64 apresentam-se as curvas de

aquecimento do ensaio branco, bem como do modelo construído a partir da equação 17. Na tabela 23 encontram-se os valores resultantes para os parâmetros.

$$M_{\text{reator vazio}} C_{p,\text{reator vazio}} \frac{dT_{\text{reator}}}{dt} = UA(T_{\text{forno}} - T_{\text{reator}}) - L(T_{\text{reator}} - T_{\text{ambiente}}) \quad 17$$

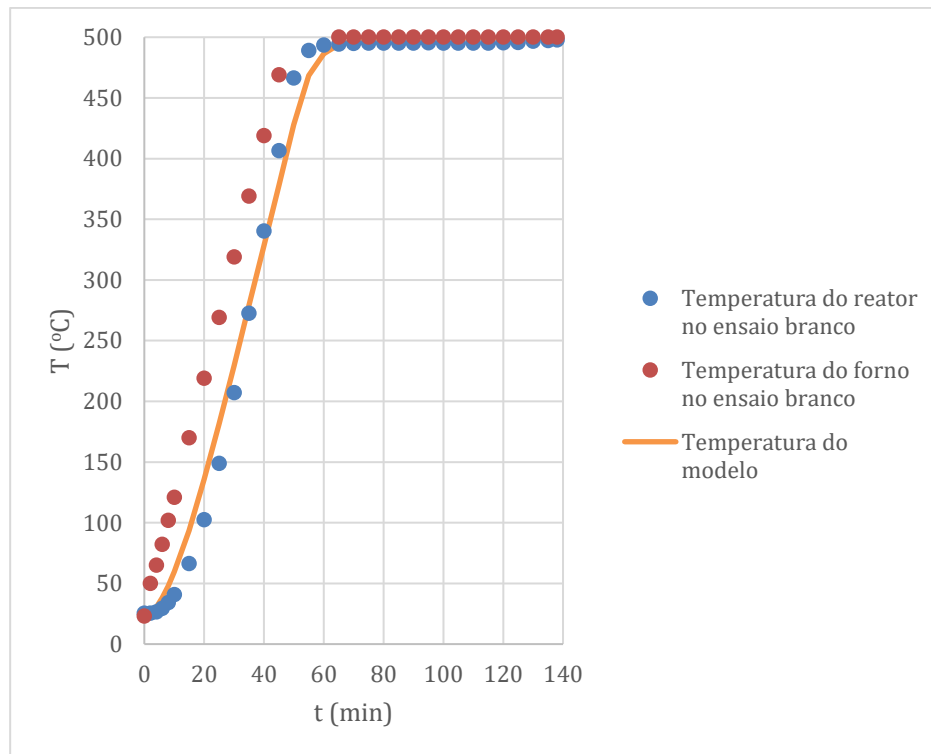


Figura 64 - Curvas de aquecimento do ensaio branco e do modelo

Tabela 23 - Parâmetros obtidos da equação 17

MC <sub>p</sub> (kJ/K)	UA (kW/ K)	L (kJ/(K min))
7,5 x 10 <sup>-2</sup>	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	1,8 x 10 <sup>-5</sup>

De seguida, procedeu-se à construção das curvas de Heat Flow, a partir da equação 18. Na figura 65 estão representados os resultados para a amostra virgem.

$$\text{Heat Flow} = UA(T_{\text{forno, amostra}} - T_{\text{reator, amostra}}) - L(T_{\text{reator, amostra}} - T_{\text{ambiente}}) - MC_{p, \text{ reator vazio}} \frac{dT_{\text{reator, amostra}}}{dt} \quad 18$$

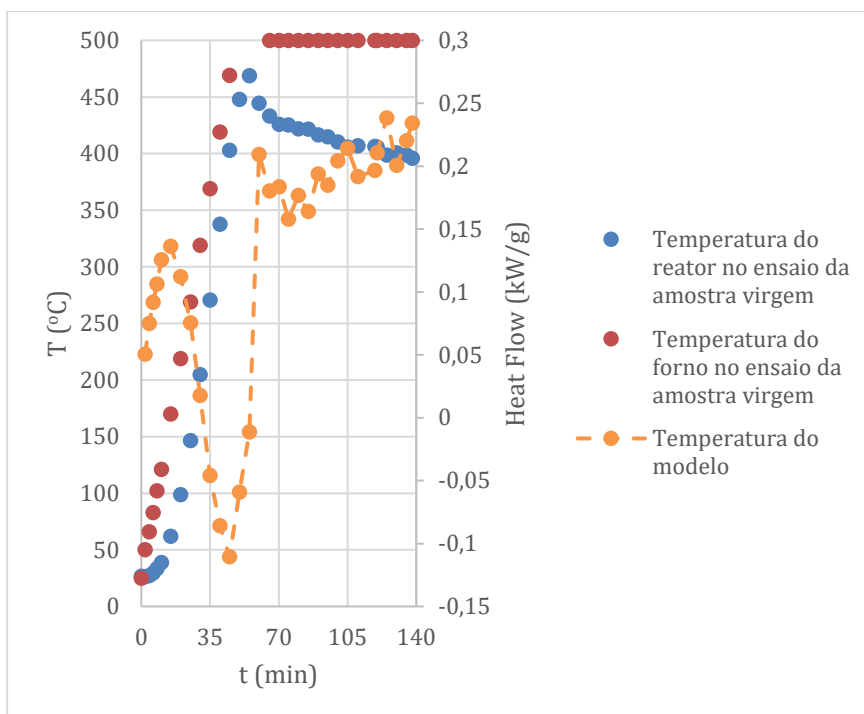


Figura 65 - Calor fornecido ao longo do ensaio à amostra virgem

O primeiro pico representa a fusão do material, como já se tinha verificado nos ensaios anteriores de TGA. O processo de degradação do HDPE é um processo bastante endotérmico, facto observável pelos valores positivos de Heat Flow a partir do segundo pico da curva, e confirmado pela descida de temperatura no reator, pois o calor fornecido está a ser usado para a quebra das ligações dos polímeros. Ao longo do processo de degradação, há a ocorrência de bastantes picos, que se deveram principalmente a ruído experimental.

De seguida, realizou-se o ensaio com as amostras de dia 22-06. Os resultados encontram-se representados na figura 66.

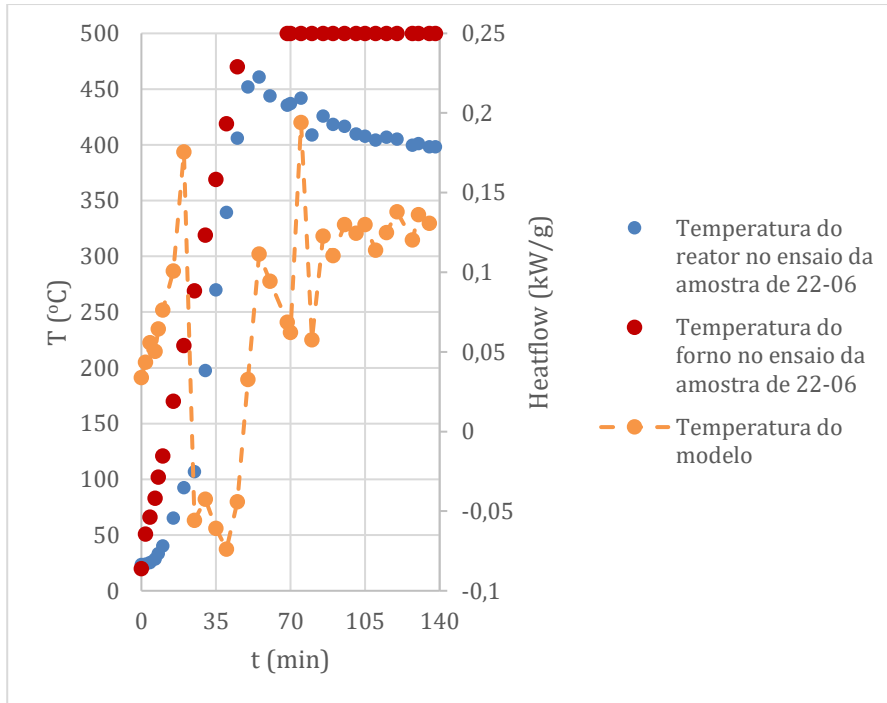


Figura 66 - Calor fornecido ao longo do ensaio à amostra de 22-06

Comparando com o ensaio anterior, observa-se uma diferença bastante significativa de calor fornecido no momento da fusão, pois esta amostra, como passou pelo tratamento de lavagem e secagem, pode ter ido com alguns resíduos de água da lavagem ou mesmo resíduos marinhos. Na degradação, a curva de temperaturas no reator seguiu teve um comportamento relativamente semelhante quando comparado ao ensaio virgem, à exceção do pico maior, que pode dever-se a resíduos marinhos que tenham permanecido na amostra, ou então o material pode ter sofrido certas alterações com a ação do mar, perdendo alguns componentes.

Por último, na figura 67, está representado o ensaio com as amostras de dia 09-07.

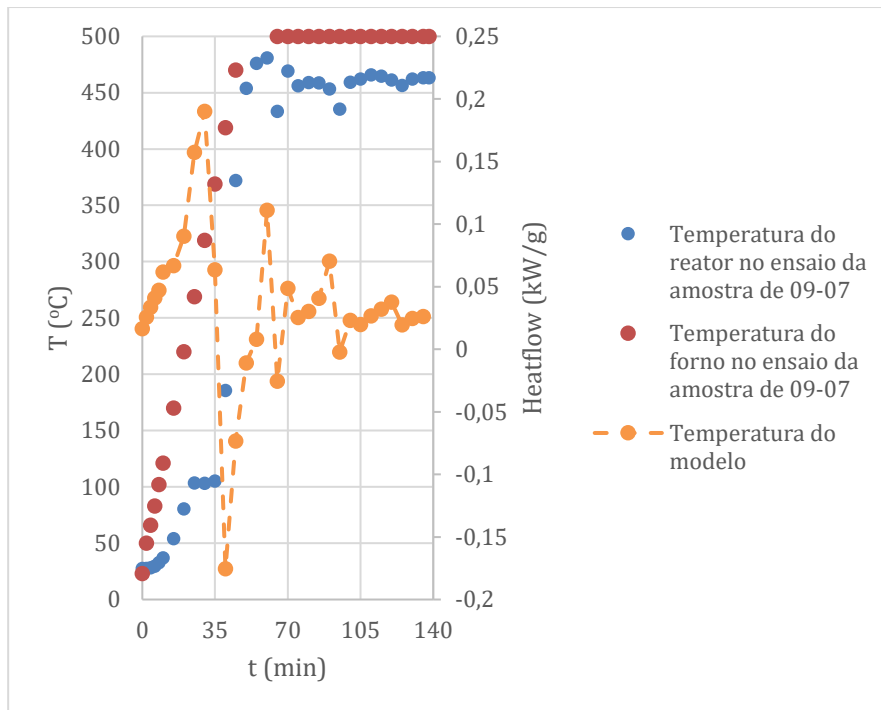


Figura 67 - Calor fornecido ao longo do ensaio à amostra de 09-07

Neste ensaio, os valores para a fusão subiram ainda mais, pois deve ter havido um maior teor de água restante nas amostras após o tratamento. Isto pode dever-se, uma vez mais, ao processo de tratamento que, sendo executado de forma humana sem as melhores condições, não é igual de ensaio para ensaio. Um pormenor que salta logo à vista é a curva de temperaturas do reator na zona de degradação, que se mantém pelos 450 °C ao contrário dos outros dois ensaios. A reação tornou-se menos endotérmica, pois requer menos calor ao longo do tempo. Cerca de um mês depois da deposição das amostras, já se notam algumas diferenças nas características do material, perdeu alguma resistência ao calor.

### 4.3 Análise de cromatografia

Depois de efetuado o ensaio no reator, recolheram-se 3 tipos de resíduos, o sólido que fica depositado no reator, com o qual se realizou um ensaio no TGA-DSC, o líquido que é recolhido através do coletor, e o gasoso, que fica sequestrado no balão volumétrico. Este estudo de cromatografia foi conduzido com o intuito de se perceber que tipo de compostos resultam da pirólise das amostras.

### 4.3.1 Cromatografia gasosa ao gás

Para ser sequestrado o gás, conectou-se através de um tubo o reator ao balão volumétrico cheio de água, que se encontrava submerso para não haver perda de líquido dentro do recipiente, como se pode ver na figura 68. Com esta análise é expectável encontrarem-se os compostos mais leves.

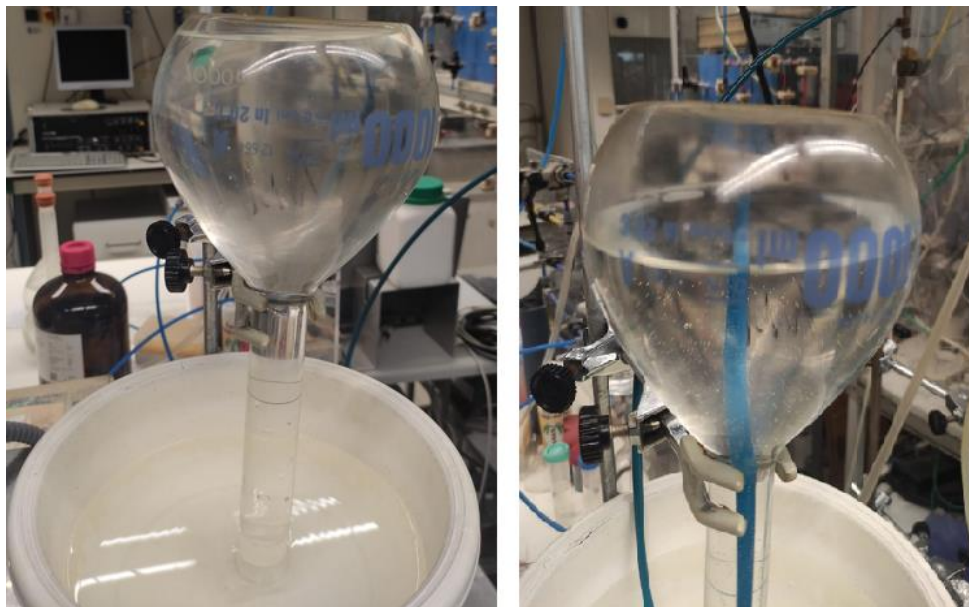


Figura 68 - Evolução do gás coletado ao longo de um ensaio de reator

Depois de coletado o gás, foram injetados  $2 \mu\text{l}$  através da membrana de injeção do cromatógrafo. O cromatograma resultante encontra-se na figura 69. Na tabela 24 encontram-se, conforme a numeração presente na figura 69, os componentes presentes na amostra analisada, depois de comparada com o cromatograma padrão. Como os picos vêm aos pares, para não haver acumulação de informação na figura, estes são só distinguidos na tabela.

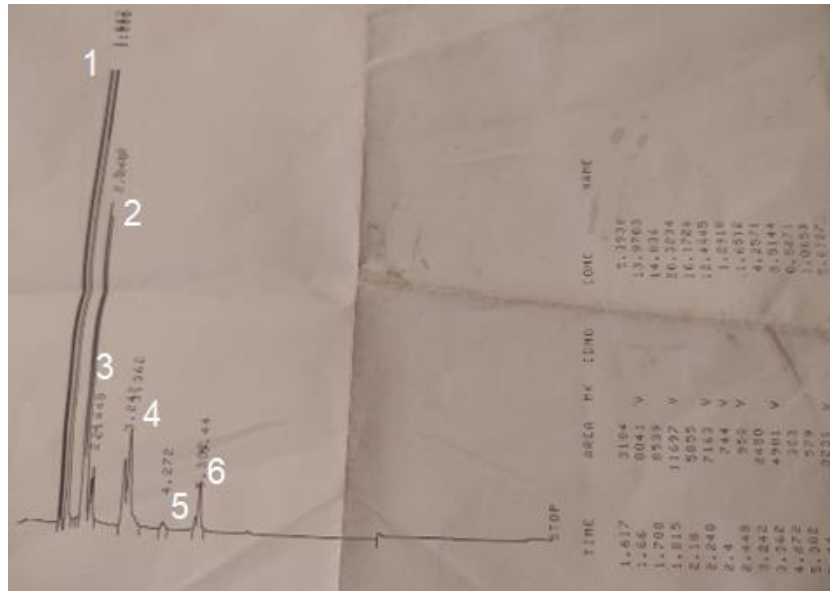


Figura 69 - cromatograma do gás

Tabela 24 - Componentes presentes na amostra gasosa analisada

Pico	Tempo (min)	Área (μV.s)	Composto	Composição (%)
1.1	1,617	3104	Etano	5,40
1.2	1,660	8041	Etileno	13,97
1.3	1,788	8539	Propano	14,84
1.4	1,815	11697	Propileno	20,32
2.1	2,180	5855	Isobutano	10,17
2.2	2,248	7163	n-butano	12,44
3.1	2,400	744	Buteno	1,29
3.2	2,448	950	Buteno	1,65
4.1	3,242	2450	Isopentano	4,26
4.2	3,362	4901	n-pentano	8,51
5	4,272	303	Penteno	0,53
6.1	5,302	579	Hexano	1,01
6.2	5,440	3230	Hexeno	5,61

Como seria de esperar, no gás encontram-se os componentes menos pesados, entre os C2 e os C6. Estes produtos, em grande escala, poderiam ser bastante benéficos para a produção de energia, principalmente para fornecimento de calor a processos nas fábricas.



### 4.3.2 Cromatografia gasosa ao líquido

O líquido coletado pode ser observado na figura 70. Neste líquido, é presumível a presença de compostos mais pesados que no gás.

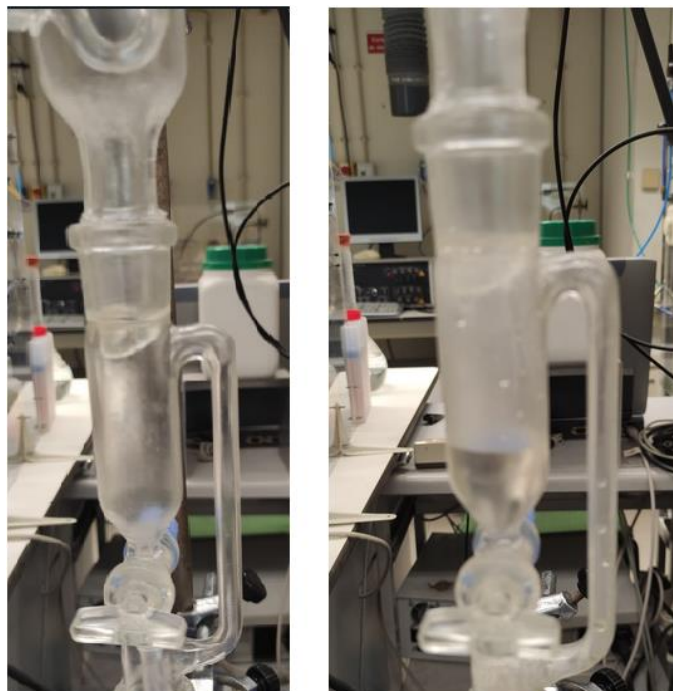


Figura 70 - Evolução do líquido coletado ao longo de um ensaio de reator

Depois de coletado o líquido, foram injetados 2  $\mu\text{l}$  no equipamento de cromatografia. O cromatograma resultante encontra-se na figura 71. Desta feita, procedeu-se à identificação do cromatograma por zonas, pois não havia necessidade de estudar os 140 picos resultantes.

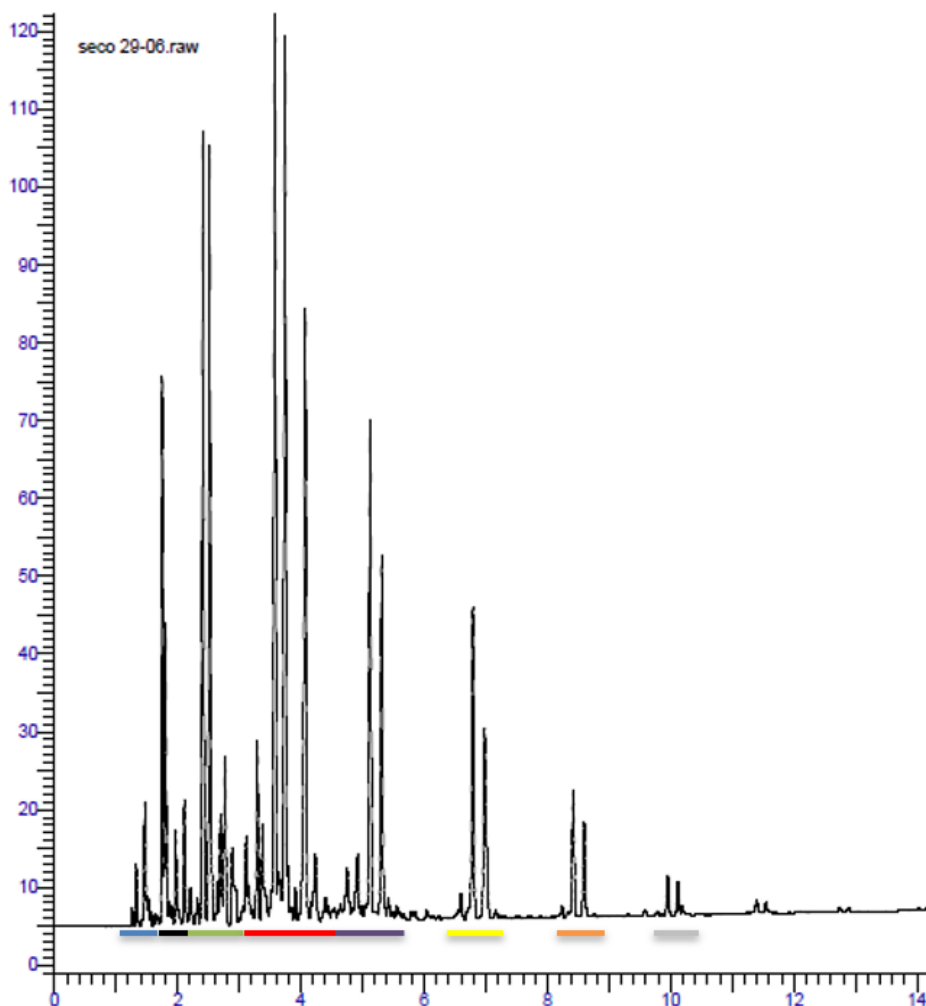


Figura 71 - cromatograma do líquido

Tabela 25 - Componentes presentes na amostra líquida analisada

Zona	Intervalo de tempo (min)	Soma das áreas ( $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ )	Designação	Composição (%)
Azul	1,262-1,696	71865,32	C5	3,07
Preto	1,749-2,208	244083,88	C6	10,46
Verde	2,323-3,111	507081,23	C7	21,67
Vermelho	3,155-4,600	857443,31	C8	36,63
Roxo	4,641-5,599	331540,14	C9	14,16
Amarelo	6,397-7,301	181924,33	C10	7,77
Laranja	8,147-8,965	74187,23	C11	3,16
Cinzento	9,702-10,463	28978,48	C12	1,22

Como já se tinha referido anteriormente, estão presentes nesta amostra os hidrocarbonetos mais pesados, entre os C5 e os C12. Estes compostos mais pesados podem ter as mais diversas aplicações. Por exemplo o nonano, mais conhecido como querosene, é ainda bastante usado como combustível<sup>[99]</sup>, o hexano é usado para extrair óleos de sementes e vegetais ou mesmo como um

agente de limpeza<sup>[100]</sup>. Recorre-se também bastante ao heptano como solvente em laboratórios, ou como constituinte em diversas tintas<sup>[101]</sup>.

## 5. Conclusões e perspectivas futuras

Neste capítulo apresentam-se as conclusões mais relevantes obtidas dos resultados ao longo da dissertação bem como propostas para uma futura investigação com o efeito de desenvolver ainda mais os conhecimentos até agora obtidos.

Os objetivos mais importantes na realização deste trabalho passaram pelo estudo da pirólise térmica como possível via de reciclagem para resíduos de sacos de plástico recolhidos em ambiente marinho e também pela análise cinética do processo, com a obtenção dos parâmetros cinéticos referentes ao processo de degradação das amostras.

Em primeiro lugar, analisaram-se 3 zonas distintas do material, com o intuito de se perceber se a presença do corante ou da prensa nos sacos surtiam alguma diferença significativa. Verificou-se que a zona prensada, visto que possivelmente sofreu um tratamento de calor para o efeito, começava o processo de degradação cerca de 10 °C mais cedo que os outros ensaios, presumivelmente porque o material ficou mais enfraquecido. Contudo, o facto de o pico resultante ser ligeiramente mais intenso vem refutar essa teoria. Relativamente ao ensaio com corante, apesar do aparecimento da bossa após a degradação do material, esta pode ter-se devido a um erro de programação do equipamento, visto que nesta altura já não havia massa restante. Contudo, não houve diferenças muito significativas no comportamento das curvas de TGA, pelo que estas características do material não seriam um entrave a um processo de reciclagem.

Para se estudar o efeito que a velocidade de varrimento tem no processo de pirólise das amostras, realizaram-se ensaios a quatro velocidades diferentes, entre os 20 °C/min e os 100 °C/min. Verificou-se que quanto maior a velocidade de varrimento utilizada, mais tarde acabava o processo de degradação, a 20 °C/min, a  $T_{Máx}$  foi de 481,7 °C, ao passo que a 100 °C/min foi de 502,9 °C. De uma forma geral, a intensidade dos picos acompanhou este aumento, o que era de esperar pois a energia a fornecer ao material é a mesma, só que libertada cada vez mais rapidamente, fazendo com que as ligações dos polímeros sejam quebradas a temperaturas mais elevadas.

Estudou-se o efeito que um catalisador teria no decorrer dos ensaios relativamente a ensaios em iguais condições sem este composto. Os resultados foram de acordo com o previsto. Dependendo das massas de catalisador utilizadas, tanto as temperaturas onset como as máximas sofreram decréscimos entre os 40 °C e os 50 °C, o que seria bastante benéfico num ponto de vista industrial. Quando analisado o efeito de diferentes taxas de aquecimento em ensaios com catalisador, este de certa forma foi perdendo a sua eficácia, pois a reação não catalítica é cada vez mais dominante quanto maior for  $\beta$ . Tendo em vista a reutilização do catalisador, realizaram-se quatro ensaios consecutivos com o mesmo zeólito, com a finalidade de se perceber se este desativa. Chegou-se à conclusão de que ao fim do primeiro ensaio, este perde força catalítica, devido à acumulação de coque nos centros ativos. Em maiores escalas, seria uma mais-valia a adição de um catalisador à reação, a taxas de aquecimento mais baixas, e estudar-se uma possível forma de haver a recuperação do mesmo.

Dia 22 de Junho foram coletadas as primeiras amostras do ambiente marinho. Depois de serem analisadas, apesar do tempo de deposição ter sido baixo, foi suficiente para se verificar que a potência

fornecida às amostras, de maneira geral, baixou significativamente em relação aos ensaios de amostras virgem, o que pode indicar a perda de algumas características do material. Quando comparados os ensaios sem catalisador, o pico de degradação da amostra do mar foi cerca de 65% menos intenso que o ensaio homólogo virgem. Outro fator possível para este fenómeno foi o tratamento precedente que o material passou, para não haver influência da água do mar nem de resíduos marinhos. Em relação às temperaturas máximas, houve uma diferença pouco significativa de 9 °C, contudo, quando feitas as análises com catalisador, houve uma descida considerável no ensaio não virgem de 22 °C na temperatura onset e de 7 °C na temperatura máxima.

Passado quase um mês, foram recolhidas mais amostras. Sem catalisador, os ensaios mostraram uma divergência ainda maior nas intensidades dos picos de degradação. O que pode ter despoletado estas diferenças foi o facto do tratamento, visto que não havia as melhores condições para tal, poder ter sido executado de forma deficiente, pois houve um grande teor de água a ir com a amostra. Contudo, quando comparadas as temperaturas de referência no processo de degradação, estas são bastante semelhantes. Foi também estudado o efeito de diferentes velocidades de aquecimento na análise destas amostras, que mostraram o que já se tinha evidenciado nas primeiras análises. No entanto, nos ensaios com catalisador, sucedeu-se o contrário ao que se tinha passado nas amostras de 22-06, com as temperaturas onset e máximas a serem, de maneira geral, mais elevadas nos ensaios das amostras não virgem. Verificou-se também que o aumento da velocidade de aquecimento resulta em processos de degradação mais tardios, como já se tinha concluído anteriormente.

Continuando com os resultados cinéticos, verificou-se quase sempre que a energia de ativação baixa com o aumento de  $\beta$ , recorrendo ou não ao catalisador. Em relação às amostras provenientes do mar, estas sofreram um decréscimo significativo nas  $E_a$ , o que vai de encontro ao que foi sendo concluído ao longo do trabalho, uma vez que de certa forma estas foram enfraquecidas pelos fatores externos. No entanto, este tudo podia ter sido bastante mais eficaz na presença de um modelo mais complexo. Ao observar-se as curvas do modelo e dos ensaios, verifica-se principalmente no início e no fim das degradações que não há um ajuste perfeito. Houve também alguns valores que não representam a realidade, como por exemplo no ensaio 9.

Usando o reator como um calorímetro diferencial, realizaram-se ensaios de pirólise com massas de amostra maiores, das quais se obtiveram as curvas de Heat Flow a partir de um modelo. As conclusões que se tiraram dos resultados foram de encontro com as anteriores, ou seja, houve perda de algumas características do material, que resultaram num decréscimo da resistência do material, nomeadamente ao calor. Uma vez mais, este modelo podia ser sofrer algumas melhorias, uma vez que não tem em conta a massa do gás nem da amostra, pois estas mudam com a temperatura. Também seria interessante uma investigação em termos cinéticos. Em estudos futuros, atenção para o facto do isolamento do equipamento, que foi um fator que dificultou bastante os ensaios.

Destes ensaios no reator, estudaram-se os produtos resultantes, que eram compostos maioritariamente por hidrocarbonetos de C2 a C12. Estes têm grande poder económico e uma vasta aplicabilidade, de combustíveis a solventes, etc.

Concluindo, os resultados mostraram que, apesar de haver uma perda de certas características do material, o comportamento nos ensaios de maneira geral não sofreu grandes alterações, pelo que estes materiais são aptos a serem tratados da mesma forma que os que não foram expostos às condições referidas. No entanto, seria benéfico um tratamento posterior de lavagem/secagem, apesar de aumentar a pegada ecológica do processo.

Penso que seria interessante haver um estudo mais aprofundado de amostras de plástico, tanto de HDPE como de outros polímeros, em ambientes marinhos, durante períodos mais prolongados, uma vez que, infelizmente, estas amostras desapareceram. Este é um tema que tem requerido bastante apreensão pelos investigadores, devido ao facto destes resíduos serem prejudiciais a todos os seres vivos, que depois acaba por se propagar pela cadeia alimentar. Seria interessante também implementar modelos mais adequados a estes estudos. Outro estudo também passível de ser feito seria o uso de outro tipo de catalisadores e de uma possível recuperação destes após os ensaios.

## 6. Referências

- [1] “Características dos plásticos”, Plastval, 2008 [Online]. Disponível: <http://www.plastval.pt/index.asp?info=plastico/caracteristicas> [Acedido em 21 Abril 2022]
- [2] “Plastics – The Facts 2021”, Plastics Europe, 2021 [Online]. Disponível: [https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/AF-Plastics-the-facts-2021\\_250122.pdf](https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/AF-Plastics-the-facts-2021_250122.pdf) [Acedido em 22 Abril 2022]
- [3] “Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2020”, Statista, 2022 [Online]. Disponível: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> [Acedido em 22 Abril 2022]
- [4] “Distribution of global plastic materials production in 2020, by region”, Statista, 2022 [Online]. Disponível: <https://www.statista.com/statistics/281126/global-plastics-production-share-of-various-countries-and-regions/> [Acedido em 22 Abril 2022]
- [5] Mary Kosuth, Elizabeth V. Wattenberg, Sherri A. Mason, Christopher Tyree, Dan Morrison, 16 de maio de 2017, *Synthetic Polymer Contamination in Global Drinking Water* [Online]. Disponível: <https://orbmedia.org/invisibles-final-report> [Acedido em 23 Abril 2022]
- [6] Jambeck, J., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T., Perryman, M., & Andrady, A. et al. (2015). *Plastic waste inputs from land into the ocean*. *Science*, 347(6223), 768-771, DOI: 10.1126/science.12603
- [7] “Plastic in the Ocean: Statistics 2020-2021”, CondorFerries, 2022 [Online]. Disponível: <https://www.condorferries.co.uk/plastic-in-the-ocean-statistics> [Acedido em 1 Maio 2022]
- [8] J. Aguado, D. Serrano e J. Escola, “/,” vol. 47, *American Chemical Society*, 2008, pp. 7982-7992, <https://doi.org/10.1021/ie800393w>
- [9] “Plastic Items Dominate Ocean Garbage”, Statista, 2021 [Online]. Disponível: <https://www.statista.com/chart/25056/waste-items-polluting-oceans/> [Acedido em 2 Maio 2022]
- [10] “Life cycle of a plastic product”, American Chemistry Council, 2010 [Online]. Disponível: [https://web.archive.org/web/20100317004747/http://www.americanchemistry.com/s\\_plastics/doc.asp?CID=1571&DID=5972](https://web.archive.org/web/20100317004747/http://www.americanchemistry.com/s_plastics/doc.asp?CID=1571&DID=5972) [Acedido em 2 Maio 2022]
- [11] “Thermoplastics”, British Plastics Federation [Online]. Disponível: <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/polymer-thermoplastics.aspx> [Acedido em 5 Maio 2022]

- [12] “Thermoset vs Thermoplastic (What is the difference?)”, The Welding Institute, 2022 [Online]. Disponível: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/thermoset-vs-thermoplastic> [Acedido em 6 Maio 2022]
- [13] “Thermoplastics vs. Thermosetting, Polymers: Properties, Processing and Applications”, Matmatch [Online]. Disponível: <https://matmatch.com/learn/material/thermoplastics-vs-thermosetting-polymers> [Acedido em 9 Maio 2022]
- [14] “Plastics by the numbers”, Greg Seaman, 2 Maio 2020 [Online]. Disponível: <https://learn.eartheasy.com/articles/plastics-by-the-numbers/> [Acedido em 11 Maio 2022]
- [15] COOTE, MICHELLE L. (2014). *Handbook of Solvents || SOLVENT EFFECTS ON FREE RADICAL POLYMERIZATION.* , (), 811–833. doi:10.1016/B978-1-895198-64-5.50021-0
- [16] Nakamura, Y., & Yamago, S. (2015). *Termination Mechanism in the Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene Determined by the Reaction of Structurally Well-Defined Polymer End Radicals.* *Macromolecules*, 48(18), 6450-6456. doi: 10.1021/acs.macromol.5b01532
- [17] Moumita Das Kirtania, Nancy Kahali, Arindam Maity, Chapter 8 - *Inulin-based hydrogel*, In *Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Plant and Algal Hydrogels for Drug Delivery and Regenerative Medicine*, Woodhead Publishing, 2021, Pages 261-292
- [18] “Mechanism of free radical polymerization”, Polymer Database [Online]. Disponível: <https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/radical%20mechanism.html> [Acedido em 20 Maio 2022]
- [19] Chanda, Manas (2013). *Introduction to Polymer Science and Chemistry: A Problem-Solving Approach*, 2nd Edition. Boca Raton: CRC Press. pp. 429–482. ISBN 978-1-4665-5384-2
- [20] Nakamura, Akifumi; Ito, Shingo; Nozaki, Kyoko (2009). *Coordination–Insertion Copolymerization of Fundamental Polar Monomers.* *Chemical Reviews*, 109(11), 5215–5244. doi:10.1021/cr900079r
- [21] S.R. Batten, S.M. Neville, D.R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, RSC Publication, Cambridge, United Kingdom, 2009, pp. 1-13
- [22] R.O. Ebewe, *Polymer Science and Technology*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2000, ISBN 0-8493-8939-9
- [23] Fakirov, Stoyko (2017). *Fundamentals of Polymer Science for Engineers || Polycondensation (Condensation Polymerization).* Doi: 10.1002/9783527802180(), 221–240



- [24] Horst Köpnick, Manfred Schmidt, Wilhelm Brüggling, Jörn Rüter, Walter Kaminsky (2002). "Polyesters". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, DOI: 10.1002/14356007
- [25] "Applications, Properties and Uses of Polyamide", AeroSUSA inc. [Online]. Disponível: <https://aerosusa.com/applications-properties-and-uses-of-polyamide/> [Acedido em 7 Junho 2022]
- [26] "Comprehensive Guide of Polyethylene (PE)", Omnexus [Online]. Disponível: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic> [Acedido em 7 Junho 2022]
- [27] "Polyethylene chemical compound", The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019 [Online]. Disponível: <https://www.britannica.com/science/polyethylene> [Acedido em 8 Junho 2022]
- [28] Tolinski, Michael (2015). *Additives for Polyolefins || Cross-Linking*. , (), 159–162, ISBN: 9780815520528
- [29] Anour S, Abdalah K, Rabea E, Shalh A, Hassan E. et al., *The Influence of LDPE Content on the Mechanical Properties of HDPE/LDPE Blends*. Res Dev Material Sci. 7(5). DOI:10.31031/RDMS.2018.07.000672
- [30] "LDPE vs HDPE: Properties, Production and Applications", Matmatch [Online]. Disponível: <https://matmatch.com/learn/material/l-dpe-vs-h-dpe> [Acedido em 13 Junho 2022]
- [31] "Everything You Need To Know About Polyethylene", Tony Rogers, 14 Setembro 2015 [Online]. Disponível: <https://www.creativemechanisms.com/blog/polyethylene-pe-for-prototypes-3d-printing-and-cnc> [Acedido em 13 Junho 2022]
- [32] "Polymers - Specific Heats", The Engineering ToolBox [Online]. Disponível: [https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-polymers-d\\_1862.html](https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-polymers-d_1862.html) [Acedido em 13 Junho 2022]
- [33] Yang, C.; Navarro, M.E.; Zhao, B.; Leng, G.; Xu, G.; Wang, L.; Jin, Y.; Ding, Y. (2016). *Thermal conductivity enhancement of recycled high density polyethylene as a storage media for latent heat thermal energy storage*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 152(), 103–110, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.02.022>
- [34] "Plastics – Thermal Conductivity Coefficients", The Engineering ToolBox [Online]. Disponível: [https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-plastics-d\\_1786.html](https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-plastics-d_1786.html) [Acedido em 13 Junho 2022]
- [35] Tomaszewska, Karina & Kałużna-Czaplińska, Joanna & Józwiak, Wojciech. (2010). *Thermal and thermo-catalytic degradation of polyolefins as a simple and efficient method of landfill clearing*. Polish Journal of Chemical Technology. Doi: 12. 10.2478/v10026-010-0034-x.

- [36] V.S, Aigbodion & Hassan, Bolaji & C.U, Atuanya. (2012). *Kinetics of Isothermal Degradation studies by Thermogravimetric Data: Effect of orange peels ash on thermal properties of High density polyethylene(HDPE)*. J. Mater. Environ. Sci. 3. 1027 – 1036, ISSN : 2028-2508
- [37] “Celluloid, synthetic plastic”, The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019 [Online]. Disponível: <https://www.britannica.com/technology/celluloid> [Acedido em 16 Junho 2022]
- [38] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Production, use, and fate of all plastics ever made*. Sci. Adv.3, e1700782 (2017), DOI: 10.1126/sciadv.170078
- [39] “Global polyethylene demand and capacity 2015-2022”, Statista, 2022 [Online]. Disponível: <https://www.statista.com/statistics/1246675/polyethylene-demand-capacity-forecast-worldwide/> [Acedido em 19 Junho 2022]
- [40] Basmage, Osama M. (2019). *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* || Plastic Products in Hospital and Healthcare Systems, pp. 2, DOI:10.1016/B978-0-12-803581-8.11303-7
- [41] A. L. Andrady, *Plastics and Environmental Sustainability*(John Wiley & Sons, 2015), ISBN: 978-1-118-31260-5
- [42] “The big problem of microplastics”, Faye Haslam, 2012 [Online]. Disponível: <https://www.nottingham.ac.uk/connectonline/research/2018/the-big-problem-of-microplastics.aspx> [Acedido em 19 Junho 2022]
- [43] United Nations Environment Programme (2020). *Single-use plastic bags and their alternatives - Recommendations from Life Cycle Assessments*
- [44] “Texas”, Wikipedia, 2022 [Online]. Disponível: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Texas> [Acedido em 20 Junho 2022]
- [45] “Great Pacific Garbage Patch”, National Geographic Society, 2022 [Online]. Disponível: <https://education.nationalgeographic.org/resource/great-pacific-garbage-patch> [Acedido em 20 Junho 2022]
- [46] “New process makes ‘biodegradable plastics truly compostable”, Robert Sanders, 21 Abril 2021 [Online]. Disponível: <https://news.berkeley.edu/2021/04/21/new-process-makes-biodegradable-plastics-truly-compostable/> [Acedido em 22 Junho 2022]
- [47] Alison Watson, United Nations Environment Programme (2021). *Addressing Single-use Plastic Products Pollution Using a Life Cycle Approach*. Nairobi

[48] “Single-use plastic bag numbers down 97% in supermarkets since 2015”, Matt Mace, 29 Julho 2022 [Online]. Disponível: <https://www.edie.net/single-use-plastic-bags-down-97-in-supermarkets-since-2015/> [Acedido em 6 Agosto 2022]

[49] “What is a circular economy”, Ellen MacArthur Foundation, [Online]. Disponível: <https://ellenmacarthurfoundation.org/topics/circular-economy-introduction/overview> [Acedido em 13 Julho 2022]

[50] “Circular economy: definition, importance and benefits”, News European Parliament, 26 Abril 2022 [Online]. Disponível: <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/economy/20151201STO05603/circular-economy-definition-importance-and-benefits> [Acedido em 13 Julho 2022]

[51] “Why is the EU’s right to repair legislation importante?”, News European Parliament, 7 Abril 2022 [Online]. Disponível: <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/priorities/circular-economy/20220331STO26410/why-is-the-eu-s-right-to-repair-legislation-important> [Acedido em 13 Julho 2022]

[52] “Taking action on land before taking action at sea”, PlasticsleMag, 11 Janeiro 2022 [Online]. Disponível: <https://plastics-themag.com/Taking-action-on-land-before-taking-action-at-sea> [Acedido em 23 Julho 2022]

[53] “Taking up the challenge of recycling marine litter?”, PlasticsleMag, 11 Janeiro 2022 [Online]. Disponível: <https://plastics-themag.com/Taking-up-the-challenge-of-recycling-marine-litter> [Acedido em 23 Julho 2022]

[54] “The three R’s & the difference between recycling & reusing”, Rufus, 15 Agosto 2015 [Online]. Disponível: <https://www.clearancesolutionsltd.co.uk/reuse-and-recycling/the-three-rs-the-difference-between-recycling-reusing/> [Acedido em 23 Julho 2022]

[55] “Fast facts about plastic pollution”, Laura Parker, 20 Dezembro 2018 [Online]. Disponível: <https://www.nationalgeographic.com/science/article/plastics-facts-infographics-ocean-pollution> [Acedido em 26 Julho 2022]

[56] “Why can’t all plastics be recycled?”, Warwick Sanitation and Recycling [Online]. Disponível: <https://www.warwickri.gov/sanitation-recycling/faq/why-cant-all-plastics-be-recycled> [Acedido em 27 Julho 2022]

[57] “7 things you didn’t know about plastic (and recycling)”, Lillygol Sedaghat, 4 Abril 2018 [Online]. Disponível: <https://blog.nationalgeographic.org/2018/04/04/7-things-you-didnt-know-about-plastic-and-recycling/> [Acedido em 29 Julho 2022]

- [58] “From Austria to Wales: The five best recycling countries in the world”, Thomas Parker, 13 Novembro 2020 [Online]. Disponível: <https://www.nspackaging.com/analysis/best-recycling-countries/> [Acedido em 31 Julho 2022]
- [59] Merrington, Adrian (2011). *Applied Plastics Engineering Handbook || Recycling of Plastics.* , (), 177–192, ISBN: 9780323390415
- [60] Kumar, Ranvijay (2020). *Tertiary and quaternary recycling of thermoplastics by additive manufacturing approach for thermal sustainability.* *Materials Today: Proceedings*, (), S2214785320360466–. doi:10.1016/j.matpr.2020.08.183
- [61] Ragaert, K., et al. *Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste.* *Waste Management* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>
- [62] “Plastic recycling”, British Plastics Federation [Online]. Disponível: [https://www.bpf.co.uk/Sustainability/Plastics\\_Recycling.aspx](https://www.bpf.co.uk/Sustainability/Plastics_Recycling.aspx) [Acedido em 18 Julho 2022]
- [63] “Dissolution: Extracting plastic”, CEFIC [Online]. Disponível: <https://cefic.org/a-solution-provider-for-sustainability/chemical-recycling-making-plastics-circular/chemical-recycling-via-dissolution-to-plastic/> [Acedido em 18 Agosto 2022]
- [64] “Depolymerization: Breaking it down to building blocks”, CEFIC [Online]. Disponível: <https://cefic.org/a-solution-provider-for-sustainability/chemical-recycling-making-plastics-circular/chemical-recycling-via-depolymerisation-to-monomer/> [Acedido em 18 Agosto 2022]
- [65] “Conversion: Turning ii into raw materials”, CEFIC [Online]. Disponível: <https://cefic.org/a-solution-provider-for-sustainability/chemical-recycling-making-plastics-circular/chemical-recycling-via-conversion-to-feedstock/> [Acedido em 18 Agosto 2022]
- [66] “Pyrolysis, chemical reaction”, Sarah E. Boslaugh, 2022 [Online]. Disponível: <https://www.britannica.com/science/pyrolysis> [Acedido em 19 Agosto 2022]
- [67] STAUFFER, E (2008). *Fire Debris Analysis || Chemistry and Physics of Fire and Liquid Fuels*, 85–107, ISBN: 9780080556260
- [68] “Ancient skills ‘could reverse global warming’”, Geoffrey Lean, 7 Dezembro 2008 [Online]. Disponível: <https://web.archive.org/web/20110913052413/http://www.independent.co.uk/environment/climate-change/ancient-skills-could-reverse-global-warming-1055700.html> [Acedido em 20 Agosto 2022]

- [69] Oasmaa A, Qureshi MS, Pihkola H, Deviatkin I, Mannila J, Tenhunen A, Minkkinen H, Pohjakallio M, Laine-Ylijoki J, *Pyrolysis of Plastic Waste: Opportunities and Challenges*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104804>
- [70] “Pyrolysis”, Emis, Fevereiro 2010 [Online]. Disponível: <https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/pyrolysis> [Acedido em 22 Agosto 2022]
- [71] “Main influencing facts of pyrolysis process”, Beston, 7 Novembro 2011 [Online]. Disponível: <https://wastepyrolysisplant.net/main-influencing-factors-pyrolysis-process.html> [Acedido em 22 Agosto 2022]
- [72] Barr, Meredith; Volpe, Roberto; Kandiyoti, Rafael (2019). *Influence of reactor design on product distributions from biomass pyrolysis*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, (), <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01368>
- [73] Yuan, Haoran; Lu, Tao; Kobayashi, Noriyuki; Huang, Hongyu; Chen, Yong (2012). *The Influence of Oxygen Concentration and Equivalence Ratio on Pyrolysis Gas in Oxygen-Enriched Pyrolysis by Theoretical Calculation*. *AASRI Procedia*, 3(), 427–434, doi: 10.1016/j.aasri.2012.11.067
- [74] “Biomass pyrolysis”, PennState [Online]. Disponível: <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/537> [Acedido em 24 Agosto 2022]
- [75] “How plastics waste recycling could transform the chemical industry”, Thomas Hundertmark, Mirjam Mayer, Chris McNally, Theo Jan Simons, and Christof Witte, 12 Dezembro 2018 [Online]. Disponível: <https://www.mckinsey.com/industries/chemicals/our-insights/how-plastics-waste-recycling-could-transform-the-chemical-industry> [Acedido em 24 Agosto 2022]
- [76] “The benefits of combined TGA and DSC”, Mike May, 11 Julho 2019 [Online]. Disponível: <https://www.labmanager.com/product-focus/the-benefits-of-combined-tga-and-dsc-956> [Acedido em 24 Agosto 2022]
- [77] Majewsky, Marius; Bitter, Hajo; Eiche, Elisabeth; Horn, Harald (2016). *Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC)*. *Science of The Total Environment*, 568(), 507–511. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.017
- [78] PerkinElmer, “*Thermogravimetric Analysis (TGA)*,” 2010
- [79] 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, [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00160-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00160-7)

- [80] “Thermogravimetry/Thermogravimetric Analysis (TGA)”, Linseis [Online]. Disponível: <https://www.linseis.com/en/methods/thermogravimetric-analysis/> [Acedido em 26 Agosto 2022]
- [81] “Como interpretar curvas de TGA e DSC”, Análises térmicas [Online]. Disponível: <http://www.analisestermicas.com.br/como-interpretar-curvas-de-tga-e-dsc/> [Acedido em 27 Agosto 2022]
- [82] Yusof, M A; Rahman, N H Nor; Sulaiman, S Z; Sofian, A H; Desa, M S Z Mat; Izirwan, I. (2018). [IEEE 2018 IEEE 9th International Conference on Mechanical and Intelligent Manufacturing Technologies (ICMIMT) - Cape town, South Africa (2018.2.10-2018.2.13)] 2018 IEEE 9th International Conference on Mechanical and Intelligent Manufacturing Technologies (ICMIMT) - Development of low density polyethylene/graphene nanoplatelets with enhanced thermal properties, (), 6–9. doi:10.1109/ICMIMT.2018.8340411
- [83] L. Contat-Rodrigo; A. Ribes-Greus; C. T. Imrie (2002). *Thermal analysis of high-density polyethylene and low-density polyethylene with enhanced biodegradability*, 86(3), 764–772. doi:10.1002/app.10974
- [84] Madhu, G.; Mandal, D. K.; Bhunia, H.; Bajpai, P. K. (2015). *Thermal degradation kinetics and lifetime of high-density polyethylene/poly (L-lactic acid) blends*. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, (), 0892705715610411–. doi:10.1177/0892705715610411
- [85] Sánchez-Jiménez, Pedro E.; Pérez-Maqueda, Luis A.; Perejón, Antonio; Criado, José M. (2013). *Limitations of model-fitting methods for kinetic analysis: Polystyrene thermal degradation*. *Resources, Conservation and Recycling*, 74(), 75–81. doi:10.1016/j.resconrec.2013.02.014
- [86] “Model-Free (Isoconversional) analysis methods in kinetics NEO”, Kinetics NEO [Online]. Disponível: <https://kinetics.netzsch.com/en/features/model-free-analysis> [Acedido em 6 Setembro 2022]
- [87] J. Yang; R. Miranda; C. Roy (2001). *Using the DTG curve fitting method to determine the apparent kinetic parameters of thermal decomposition of polymers*. , 73(3), 455–461. doi:10.1016/s0141-3910(01)00129-x
- [88] J.H.Fynn, L.A.WallJ.Res.Nat.Bur. Standerds, Part A, 1966 V70A, N°5 487, [https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/70A/jresv70An6p487\\_A1b.pdf](https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/70A/jresv70An6p487_A1b.pdf)
- [89] Henry L. Friedman (1964). *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic*. , 6(1), 183–195. doi:10.1002/polc.5070060121
- [90] H.E.Kissinger, J.Res. Nat. Bur. Stand. 57 (1956) 217-221

- [91] “Kissinger-Akahira-Sunose Analysis”, Kinetics NEO [Online]. Disponível: <https://kinetics.netzsch.com/en/documents/glossary/kissinger-akahira-sunose-analysis> [Acedido em 9 Setembro 2022]
- [92] Subhi A. Al-Bayat;Raheem A. H. Al-Uqaily;Sadik Hameed; (2020). *Study of thermal degradation kinetics of high density polyethylene (HDPE) by using TGA technique . INTERNATIONAL CONFERENCE OF NUMERICAL ANALYSIS AND APPLIED MATHEMATICS ICNAAM 2019AIP Conference Proceedings, ()*, –. doi:10.1063/5.0027503
- [93] İ. Kayacan & Ö. M. Doğan (2008) *Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Part I: Nonisothermal Pyrolysis Kinetics, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30:5, 385-391, DOI: 10.1080/15567030701457079
- [94] F. S. M. Sinfrônio; J. C. O. Santos; L. G. Pereira; A. G. Souza; M. M. Conceição; V. J. Fernandes Jr.; V. M. Fonseca (2005). *Kinetic of thermal degradation of low-density and high-density polyethylene by non-isothermal thermogravimetry.* , 79(2), 393–399. doi:10.1007/s10973-005-0072-4
- [95] Al-Salem, S.M.; Behbehani, M.H.; Karam, H.J.; Al-Rowaih, S.F.; Asiri, F.M. (2019). *On the Kinetics of Degradation Reaction Determined Post Accelerated Weathering of Polyolefin Plastic Waste Blends. International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(3), 395–. doi:10.3390/ijerph16030395
- [96] “45879 Zeolite ZSM-5, ammonium”, Alfa Aesar by Thermo Fisher Scientific [Online]. Disponível: <https://www.alfa.com/pt/catalog/045879/> [Acedido em 22 Setembro 2022]
- [97] “Tec concursos” [Online]. Disponível: <https://www.tecconcursos.com.br/questoes/1449920> [Acedido em 30 Setembro 2022]
- [98] Haoyu Li;Ondřej Mašek;Alan Harper;Raffaella Ocone; (2021). *Kinetic study of pyrolysis of high-density polyethylene (HDPE) waste at different bed thickness in a fixed bed reactor . The Canadian Journal of Chemical Engineering, ()*, –. doi:10.1002/cjce.24123
- [99] “Kerosene, chemical compound”, The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2020 [Online]. Disponível: <https://www.britannica.com/science/kerosene> [Acedido em 20 Outubro 2022]
- [100] “Hexane”, Environmental Protection Agency, Janeiro 2000 [Online]. Disponível: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/hexane.pdf> [Acedido em 20 Outubro 2022]
- [101] “Heptane liquid”, Solvchem [Online]. Disponível: <https://www.solvchemcustompack.com/chemical-packaging-products/heptane/> [Acedido em 20 Outubro 2022]