



**Isa Raquel Martins
Sucena**

Valorização de resíduos plásticos: remoção de pigmentos utilizando solventes alternativos

Plastic waste recycling: removal of pigments using alternative solvents



**Isa Raquel Martins
Sucena**

Valorização de resíduos plásticos: remoção de pigmentos utilizando solventes alternativos

Plastic waste recycling: removal of pigments using alternative solvents

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Maria da Conceição Ferreira, Investigadora do Departamento de Química, CICECO, da Universidade de Aveiro e coorientação de Professor Doutor João Manuel da Costa Araújo Pereira Coutinho, Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

A todos os que de alguma forma estiveram sempre presentes e me apoiaram.

o júri

Presidente

Prof. Dr^a. Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dr^a. Andreia Fernandes de Sousa
Investigadora do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dr^a. Ana Maria da Conceição Ferreira
Investigadora do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer à Ana Maria, por ter sido uma orientadora presente e me ter orientado tão bem durante o desenvolvimento deste trabalho, mas principalmente, pela paciência, dedicação, boa disposição, pela ajuda, pelo incentivo e pelos bons conselhos. Agradecer ao professor João Coutinho pela confiança depositada, por acreditar no meu trabalho que me fez chegar mais longe durante este percurso e por todo o feedback dado.

Quero também agradecer a todos os membros do Path, por me terem acolhido tão bem e por me fazerem sentir parte da equipa, vai deixar saudades.

Às minhas amigas por todos os momentos que vivemos juntas que jamais serão esquecidos.

Um agradecimento especial ao Diogo por todo o companheirismo, carinho, amor, apoio e força que me deu ao longo desta caminhada, por estar sempre presente tanto nas minhas vitórias, mas também nos momentos menos bons, por aturar as minhas noitadas de trabalho e por me fazer acreditar em mim. Obrigada por tudo.

Por último, aos meus pais, pois foram eles que tornaram possível chegar até aqui. Sem vocês, não seria a pessoa que sou hoje.

Palavras-chave

Resíduos plásticos, polietileno de alta densidade, reciclagem, dissolução/precipitação, remoção, biosolventes, pigmentos

Resumo

O objetivo desta dissertação recai sob o desenvolvimento de um pré-tratamento sustentável para remover aditivos de resíduos plásticos utilizando solventes alternativos. O interesse da aplicação deste pré-tratamento deve-se ao facto de a reciclagem de plásticos continuar a ser um grande desafio a nível da obtenção de material reciclado de elevada qualidade, já que a maioria dos processos de reciclagem não conseguem lidar com os aditivos presentes nos mesmos. A indústria das embalagens é responsável por 40% do valor total do consumo de plástico, e o polietileno de alta densidade (HDPE) é um dos plásticos mais utilizados neste setor, sendo por isso o resíduo plástico escolhido para este estudo. Em particular, avaliou-se a capacidade de remoção de colorantes (pigmento ou corante) de duas embalagens de plástico HDPE, uma de cor azul e outra de cor laranja, através do processo de dissolução/precipitação. Começou-se por identificar o tipo de colorantes presentes nos resíduos plásticos, verificando-se que os colorantes presentes em ambos os plásticos eram pigmentos, e ambos continham apenas um tipo de pigmento. Contudo, até ao momento não foi possível identificar a composição química dos pigmentos. Em seguida, avaliou-se a remoção dos pigmentos dos resíduos plásticos. Primeiro selecionou-se o melhor solvente alternativo para a dissolução da matriz, constatando-se que o limoneno foi o mais eficaz. Depois, uma ampla gama de álcoois (mono-, di-, tri-álcoois, com cadeias alquílicas até 6 carbonos) foram usados como anti-solvente em diferentes proporções de solvente:anti-solvente (1:residual, 1:1 e 1:3) para maximizar o rendimento do polímero precipitado, sendo a razão 1:3 a mais eficiente. É importante mencionar que o tolueno (solvente orgânico tradicional) também foi usado como solvente de dissolução para fins comparativos. A remoção dos pigmentos foi mais eficiente quando se utilizou o limoneno como solvente, e os álcoois com uma cadeia alquílica intermédia e com maior número de grupos OH como anti-solvente. Conseguiu-se remover até 94% do pigmento azul e 100% do pigmento laranja com os tri-álcoois (1,2,3-propanotriol e 1,2,4-butanotriol). Depois, verificou-se que a composição estrutural, temperatura de fusão e de degradação térmica dos plásticos, após o pré-tratamento desenvolvido, não sofreram alterações significativas em relação ao plástico virgem. Por fim, foram realizados 3 ciclos de extração, com reaproveitamento do solvente (limoneno) e anti-solvente (1,2,3-propanotriol), para garantir a viabilidade económica e sustentável do processo, comprovando-se a capacidade de reciclagem e reaproveitamento dos solventes. Em suma, esta dissertação demonstra que o pré-tratamento sustentável desenvolvido tem potencial para remover os aditivos presentes no polímero. Este método será um primeiro passo para potencializar uma fonte secundária de matéria-prima e quiçá beneficiar o processo de reciclagem, através de um processo de despolimerização mais eficiente, contribuindo para o desenvolvimento de um processo de reciclagem económico e sustentável.

Keywords

Plastic waste, high-density polyethylene, recycling, dissolution/precipitation, removal, biosolvents, pigments.

Abstract

The objective of this dissertation is the development of a sustainable pre-treatment to remove additives from plastic waste using alternative solvents. The interest in applying this pre-treatment to plastic recycling is that obtaining high-quality recycled material remains a challenge, since most recycling processes cannot handle the additives present in them. The packaging industry accounts for 40% of the total consumption of plastics, with the high-density polyethylene (HDPE) being one of the most used plastics in this sector, thus being the one chosen for this study. More specifically, the ability to remove colourants (pigment or dye) from two HDPE plastic packaging (one blue and one orange) was evaluated, through the dissolution/precipitation processes.

The first step was to identify the type of colourants present in the plastic waste, and the results showed the colourants presents in both plastics are pigments, and both plastics contain only one type of pigment. However, the tests carried out so far have not been conclusive regarding the identification of the chemical composition of these pigments.

After that, the removal of pigments from plastic residues was evaluated. Firstly, limonene was chosen as the best solvent for matrix dissolution, after testing a panoply of different (bio)solvents. Then, a wide range of alcohols (mono-alcohols, diols, triols, with alkyl chains of up to 6 carbons) was used as anti-solvent in different solvent:anti-solvent ratios (1:residual, 1:1 and 1:3) to maximize the yield of the precipitated polymer, being the 1:3 ratio the most effective. It is worth to mention that toluene (a traditional organic solvent) was also used as a dissolution solvent for comparative purposes. It was found that the removal of pigments was more efficient when using limonene as solvent for the plastic dissolution and alcohols with an intermediate alkyl chain and a high number of OH groups as anti-solvent. It was possible to remove up to 94% of the blue pigment and up to 100% of the orange pigment with the triols (1,2,3-propanetriol and 1,2,4-butanetriol).

Then, it was found that the structural composition, fusion and thermal degradation temperature of the plastics, did not suffer significant changes compared to virgin plastic, after being submitted to the designed pre-treatment. Finally, 3 cycles of extraction were carried out, by reusing the solvent (limonene) and anti-solvent (alcohol), to ensure the economic and sustainable viability of the process, proving their capability to be recycled and reused.

In summary, this dissertation demonstrates that the sustainable pre-treatment developed has the potential to remove additives from plastics. This should allow for an easier plastic depolymerization, providing a secondary source of raw materials and revenue for the recycling process, contributing to the development of an economical and sustainable recycling process.

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Os plásticos: Contextualização	1
1.1.1.	Polietileno de Alta Densidade (HDPE)	2
1.2.	Reciclagem de plástico: A importância da economia circular	4
1.3.	Plásticos: Polímeros e seus aditivos	7
1.3.1.	Colorantes: corantes e pigmentos	7
1.4.	Processo de extração de aditivos	10
1.4.1.	Extração sólido-líquido (SLE)	11
1.4.2.	Dissolução/precipitação	12
1.4.3.	Estudos sobre a remoção de colorantes de plásticos	13
1.5.	Solventes orgânicos vs solventes alternativos	15
1.5.1.	Bio-solventes	16
1.6.	Enquadramento e objetivos	16
2.	Material e procedimentos	19
2.1.	Material	19
2.2.	Identificação dos colorantes	21
2.2.1.	Microscopia ótica (OM)	21
2.2.2.	Fluorescência de raio-X total (TXRF)	21
2.3.	Pré-tratamento de resíduos plásticos	21
2.3.1.	Extração sólido-líquido (SLE)	21
2.3.2.	Dissolução/precipitação	23
2.3.3.	Quantificação do pigmento removido	24
2.4.	Caracterização química do polímero antes e após o pré-tratamento	25
2.4.1.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	25
2.4.2.	Análise termogravimétrica (TGA)	25
2.4.3.	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	26

2.5.	Reciclabilidade dos solventes.....	26
3.	Discussão de Resultados	29
3.1.	Identificação dos colorantes	29
3.2.	Pré-tratamento de resíduos plásticos	30
3.2.1.	Extração sólido-líquido (SLE)	30
3.2.2.	Dissolução/precipitação	31
3.3.	Caracterização química do polímero antes e após o pré-tratamento	39
3.3.1.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	39
3.3.2.	Análise termogravimétrica (TGA).....	42
3.3.3.	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	44
3.4.	Reciclabilidade dos solventes.....	47
4.	Conclusões e trabalho futuro.....	51
5.	Bibliografia	53
6.	Contribuição Científica	61
	Apêndice A – Procedimento experimental	63
	Apêndice B – Discussão de resultados.....	69

Índice de Figuras

Figura 1 – Tipos de plástico mais usados e respetivos símbolos que os identificam.	1
Figura 2 – Estrutura química do polietileno (PE).	3
Figura 3 – Esquematização da reação de produção do polietileno convencional, adaptado de [11].	3
Figura 4 – Representação das áreas de maior consumo de plástico e respetivos tipos de polímeros mais consumidos em cada área de aplicação, adaptado de [3].	5
Figura 5 – Representação esquemática de uma economia linear.	5
Figura 6 – Representação esquemática de uma economia circular, adaptado de [19].	6
Figura 7 – Classificação dos corantes por famílias [28–30].	8
Figura 8 – Pigmento <i>cadmium sulfoselenide orange</i> (A) representação ilustrativa; (B) estrutura química e (C) estrutura cristalina: 1 – selénio e 2 – cádmio.	10
Figura 9 – Representação esquemática da técnica de dissolução/precipitação para uma matriz polimérica, adaptado de [14].	12
Figura 10 – Embalagens de HDPE com cor azul e cor laranja, respetivamente.	19
Figura 11 – Equipamento <i>Carousel Radleys Tech</i> utilizado no processo de extração dos pigmentos.	22
Figura 12 – Representação das imagens microscópicas sob uma ampliação de 10x para (A) HDPE com pigmento azul e (B) HDPE com pigmento laranja.	29
Figura 13 – Resultados gerais obtidos após o processo de precipitação das matrizes plásticas em estudo. Os resultados obtidos foram divididos em 3 níveis de remoção dos pigmentos: Mau < 20%; Intermédio entre 20 a 80% e Bom > 80%.	36
Figura 14 – Valores percentuais do pigmento removido para o (■) HDPE com pigmento azul e para o (■) HDPE com pigmento laranja. Matriz polimérica dissolvida em (A) tolueno ou em (B) limoneno, utilizando uma proporção de 1:3 de solvente:anti-solvente.	37
Figura 15 – Influência da estrutura química do anti-solvente (álcool) na percentagem de remoção do (A) pigmento azul e do (B) pigmento laranja de HDPE utilizando limoneno como solvente. (■) mono-álcoois, (■, ■) di-álcoois com grupos OH mais próximos, (■, ■) di-álcoois com grupos OH com afastamento intermédio, (■, ■) di-álcoois com grupos OH mais afastados e (■) tri-álcoois.	38
Figura 16 – Espectros vibracionais obtidos por FT-IR, onde (—) HDPE puro, (—) HDPE com pigmento azul e (—) HDPE com pigmento laranja.	39
Figura 17 – Espectros vibracionais obtidos por FT-IR das amostras recuperadas com o (A) solvente tolueno para HDPE azul, (B) solvente tolueno para HDPE laranja, (C) solvente limoneno	

para HDPE azul e (D) solvente limoneno para HDPE laranja, onde (—) HDPE puro, (—) HDPE com pigmento azul, (—) HDPE com pigmento laranja, (—) HDPE com metanol, (—) HDPE com 1,4-butanodiol, (—) HDPE com 1,2,3-propanotriol, (—) HDPE com 1,6-hexanodiol, (—) HDPE com etanodiol, (—) HDPE com 1,2-propanodiol e (—) HDPE com 1,2,4-butanotriol. 41

Figura 18 – Curvas de TGA das amostras recuperadas com (A) solvente tolueno com pigmento laranja, (B) solvente limoneno com pigmento azul e (C) solvente limoneno com pigmento laranja, onde (—) HDPE puro, (—) HDPE com pigmento azul, (—) HDPE com pigmento laranja, (—) HDPE com etanodiol, (—) HDPE com 1,2-propanodiol, (—) HDPE com 1,3-propanodiol, (—) HDPE com 1,4-butanodiol, (—) HDPE com 1,2,3-propanotriol e (—) HDPE com 1,2,4-butanotriol. 43

Figura 19 – Representação gráfica das curvas de DSC das amostras recuperadas com (A) solvente tolueno com pigmento laranja, (B) solvente limoneno com pigmento azul e (C) solvente limoneno com pigmento laranja, onde (—) HDPE puro, (—) HDPE com pigmento azul, (—) HDPE com pigmento laranja, (—) HDPE com etanodiol, (—) HDPE com 1,2-propanodiol, (—) HDPE com 1,3-propanodiol, (—) HDPE com 1,4-butanodiol, (—) HDPE com 1,2,3-propanotriol e (—) HDPE com 1,2,4-butanotriol. 45

Figura 20 – Representação gráfica da percentagem de recuperação do (■) solvente limoneno, (■) anti-solvente 1,2,3-propanotriol (■) HDPE e do (■) pigmento removido das amostras de HDPE recuperadas para cada ciclo de reciclabilidade, utilizando as condições de dissolução/precipitação: $T = 110^{\circ}\text{C}$ e $R_{S/L} = 0,02$ 48

Figura 21 – Representação esquemática do processo de pré-tratamento desenvolvido para remover o pigmento laranja de HDPE utilizando a técnica de dissolução/precipitação com limoneno/1,2,3-propanotriol. 49

Figura A.1 – Representação dos espectros vibracionais das amostras com: (A) com pigmento azul, (B) com pigmento laranja. (—) HDPE puro, (—) HDPE com pigmento azul, (—) HDPE com pigmento laranja, (—) pigmento azul recuperado, (—) pigmento laranja recuperado. 63

Figura A.2 – Espectros vibracionais obtidos por FT-Raman das amostras recuperadas com o solvente tolueno para o HDPE com pigmento azul, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri-álcoois. 64

Figura A.3 – Espectros vibracionais obtidos por FT-Raman das amostras recuperadas com o solvente tolueno para o HDPE com pigmento laranja, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri-álcoois. 65

Figura A.4 – Espectros vibracionais obtidos por FT-Raman das amostras recuperadas com o solvente limoneno para o HDPE com pigmento azul, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri-álcoois. 66

Figura A.5 – Espectros vibracionais obtidos por FT-Raman das amostras recuperadas com o solvente limoneno para o HDPE com pigmento laranja, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri-álcoois.	67
Figura B.1 – Espectros vibracionais obtidos por FT-IR das amostras recuperadas com o solvente tolueno para o HDPE com pigmento azul, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri-álcoois.	71
Figura B.2 – Espectros vibracionais obtidos por FT-IR das amostras recuperadas com o solvente tolueno para o HDPE com pigmento laranja, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri-álcoois.....	72
Figura B.3 – Espectros vibracionais obtidos por FT-IR das amostras recuperadas com o solvente limoneno para o HDPE com pigmento azul, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri-álcoois.	73
Figura B.4 – Espectros vibracionais obtidos por FT-IR das amostras recuperadas com o solvente limoneno para o HDPE com pigmento laranja, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri-álcoois.....	74

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Distribuição dos vários tipos de polímeros por famílias [3].	2
Tabela 2 – Principais propriedades físico-químicas do HDPE [9,10,12] e o CAS.	4
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do pigmento inorgânico <i>Cadmium sulfoselenide Orange</i> [28,29] e o seu CAS.	10
Tabela 4 – Estudos sobre a remoção de colorantes de plásticos e respetivas condições de extração.	13
Tabela 5 – Lista de compostos utilizados na SLE, juntamente com a sua estrutura química, marca, pureza e número CAS.	19
Tabela 6 – Lista de compostos utilizados na dissolução, juntamente com a sua estrutura química, marca, pureza e número CAS.	20
Tabela 7 – Lista de anti-solventes utilizados na precipitação, juntamente com a sua estrutura química, marca, pureza e número CAS.	20
Tabela 8 – Condições de extração dos plásticos para cada um dos solventes em estudo.	22
Tabela 9 – Condições de dissolução dos plásticos para cada um dos solventes em estudo.	23
Tabela 10 – Análise qualitativa por TXRF do HDPE puro, HDPE com pigmento azul e de HDPE com pigmento laranja.	30
Tabela 11 – Resumo fotográfico dos resultados obtidos após o processo de dissolução das matrizes plásticas azul e laranja, utilizando diferentes (bio) solventes. As condições de dissolução fixas foram a $R_{s/L}$ de 0,02 e uma rotação de 700 rpm.	32
Tabela 12 – Resultados visuais obtidos após o processo de precipitação do polímero para as três proporções solvente:anti-solvente (1:residual, 1:1 e 1:3) em estudo, utilizando etanodiol como anti-solvente.	35
Tabela 13 – Valores obtidos da temperatura de fusão (T_m), calor de fusão (ΔH_f) e o grau de cristalinidade (GC) para o HDPE puro, HDPE com pigmento azul, HDPE com pigmento laranja e para as amostras recuperadas com pelo menos 80% de remoção do pigmento.	46
Tabela B.1 – Valores percentuais do pigmento removido das amostras recuperadas.	69
Tabela B.2 – Influência da estrutura química do anti-solvente (álcool) na percentagem de remoção do pigmento azul do HDPE utilizando limoneno como solvente.	70
Tabela B.3 – Influência da estrutura química do anti-solvente (álcool) na percentagem de remoção do pigmento laranja do HDPE utilizando limoneno como solvente.	70
Tabela B.4 – Identificação das bandas características presentes (✓) ou não presentes (✗) das amostras recuperadas com tolueno e pigmento azul.	75

Tabela B.5 – Identificação das bandas características presentes (✓) ou não presentes (✗) das amostras recuperadas com tolueno e pigmento laranja.	76
Tabela B.6 – Identificação das bandas características presentes (✓) ou não presentes (✗) das amostras recuperadas com limoneno e pigmento azul.....	77
Tabela B.7 – Identificação das bandas características presentes (✓) ou não presentes (✗) das amostras recuperadas com limoneno e pigmento laranja.	78
Tabela B.8 – Valores obtidos da temperatura de degradação inicial (T_{onset}) e a temperatura da taxa máxima de degradação (T_{max}) para o HDPE puro, HDPE com pigmento azul, HDPE com pigmento laranja e para as amostras recuperadas com pelo menos 80% de remoção do pigmento.	79
Tabela B.9 – Valores da percentagem de recuperação do solvente limoneno, do anti-solvente 1,2,3-propanotriol, do HDPE e do pigmento das amostras de HDPE recuperadas, com respetivos erros para cada ciclo de reciclabilidade, utilizando as condições de dissolução/precipitação: $T = 110^{\circ}\text{C}$ e $R_{S/L} = 0,02$	80

Lista de símbolos

$A_{\text{HDPE c/ pigmento}}$	área do pico correspondente à amostra pigmentada antes do pré-tratamento
$A_{\text{HDPE recuperado}}$	área do pico correspondente à amostra recuperada
$m_{\text{anti-solvente inicial}}$	massa de anti-solvente adicionado no início de cada ciclo
$m_{\text{anti-solvente recuperado}}$	massa de anti-solvente recuperado após terminar cada ciclo
$m_{\text{HDPE c/ pigmento}}$	massa de HDPE com pigmento utilizada no início de cada ciclo
$m_{\text{HDPE recuperado seco}}$	massa de HDPE recuperada após terminar cada ciclo
$m_{\text{solvente inicial}}$	massa de solvente adicionado no início de cada ciclo
$m_{\text{solvente recuperado}}$	massa de solvente recuperado após terminar cada ciclo
%	percentagem
% (m/m)	Percentagem de fração mássica
% (v/v)	percentagem de fração volúmica
°C	graus celsius
ΔH_f	calor real de fusão das amostras de HDPE
ΔH_f^*	calor de fusão do HDPE perfeitamente cristalino

Lista de Abreviaturas

ABS	acrylonitrile butadiene styrene (acrilonitrila butadieno estireno)
ASE	<i>accelerated solvent extraction</i> (extração acelerada por solvente)
CdS	sulfato de cádmio
CdSe	seleneto de cádmio
Cd(S,Se)	sulfosseleneto de cádmio
CH ₂	grupo metileno
CH ₃	grupo metilo
C ₂ H ₄	monómero etileno
cm ⁻¹	centímetros
CO ₂	dióxido de carbono
DCB	diclorobenzeno
DCM	diclorometano
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> (calorimetria diferencial de varrimento)
EPS	<i>expanded polystyrene</i> (poliestireno expandido)
EVOH	<i>ethylene vinyl alcohol</i> (álcool etileno vinílico)
Exo	exotérmico
FT-IR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> (espectroscopia de infravermelho com transformada de ourier)
FT-Raman	<i>Fourier-transform raman spectroscopy</i> (espectroscopia raman com transformada de Fourier)
g	gramas
GC	grau de cristalinidade (%)
h	horas
HDPE	<i>high-density polyethylene</i> (polietileno de alta densidade)
HMF	5-hidroximetilfurfural
IV	infravermelho
LDPE	<i>low-density polyethylene</i> (polietileno de baixa densidade)
MAE	<i>microwave assisted extraction</i> (extração assistida por micro-ondas)
mg	miligrama
mL	mililitros
mm	milímetros
mW	miliwatts
min	minutos

OH	grupo hidroxilo
OM	<i>optical microscopy</i> (microscopia ótica)
ONU	organização das nações unidas
PA	<i>polyamides</i> (poliamidas)
PBT	<i>polybutylene terephthalate</i> (tereftalato de polibutileno)
PB15	<i>pigment blue 15</i> (pigmento azul 15)
PB27	<i>pigment blue 27</i> (pigmento azul 27)
PB28	<i>pigment blue 28</i> (pigmento azul 28)
PB29	<i>pigment blue 29</i> (pigmento azul 29)
PC	<i>polycarbonate</i> (policarbonato)
PE	<i>polyethylene</i> (polietileno)
PEEK	<i>polyaryle ether ketones</i> (poli(éter-éter-cetona))
PET	<i>polyethylene terephthalate</i> (tereftalato de polietileno)
PLE	<i>pressurized liquid extraction</i> (extração de líquido pressurizado)
PMMA	<i>poly methyl methacrylate</i> (polimetacrilato de metilo)
POM	<i>methylene polyoxide</i> (polióxido de metileno)
PO20	<i>pigment Orange 20</i> (pigmento laranja 20)
PP	<i>polypropylene</i> (polipropileno)
PS	<i>polystyrene</i> (poliestireno)
PSU	<i>polyarylsulfone</i> (poliarilsulfona)
PUR	<i>polyurethane</i> (poliuretano)
PVA	<i>polyvinyl alcohol</i> (álcool polivinílico)
PVC	polyvinyl-chloride (policloreto de vinila)
REACH	<i>registration, evaluation and authorization of chemicals</i> (regulamento de registo, avaliação, autorização e restrição de substâncias químicas)
rpm	rotações por minuto
R _{s/L}	razão sólido-líquido
SAN	<i>styrene acrylonitrile resin</i> (resina de estireno-acrilonitrila)
SE	<i>solvent extraction</i> (extração por solvente)
SFE	<i>supercritical fluid extraction</i> (extração por fluído supercrítico)
SLE	<i>solid-liquid extraction</i> (extração sólido-líquido)
t	tempo (min)
T	temperatura (°C)
T _{ebulição}	temperatura de ebulição (°C)

TGA	<i>thermogravimetric analysis</i> (análise termogravimétrica)
T _f	temperatura de fusão (°C)
T _{max}	temperatura da taxa máxima de degradação (°C)
T _{onset}	temperatura degradação inicial (°C)
TPE	<i>thermoplastic elastomers</i> (termoplásticos elastómeros)
TXRF	<i>total X-ray fluorescence</i> (fluorescência de raio-X total)
UAE	<i>ultrasound assisted extraction</i> (extração assistida por ultrassom)
UE	união europeia
XRF	<i>X-ray fluorescence</i> (fluorescência de raio-X)
μ-EDXRF	<i>energy dispersive X-ray fluorescence microspectroscopy</i> (espectroscopia de fluorescência de raio-x por dispersão de energia acoplada a microscopia)
μm	micrómetros
μ-Raman	<i>raman microscopy</i> (microscopia raman)

1. Introdução

1.1. Os plásticos: Contextualização

O plástico surgiu nos meados de 1950 e rapidamente se tornou um dos produtos mais consumidos no mundo [1]. O plástico é um elemento fundamental no cotidiano da humanidade devido às suas características exclusivas, tais como: elevada relação resistência-peso, impermeável a líquidos, altamente resistente à degradação física e química (elevada durabilidade), barato, fácil produção, flexibilidade e versatilidade [1,2]. Assim, o plástico proporciona inúmeros benefícios para a sociedade, como segurança, higiene, conforto e bem-estar [1], levando a que materiais tradicionais (como por exemplo: vidro, madeira, fibras naturais e papel) sejam substituídos por este. Em 2018 foram produzidos 359 milhões de toneladas de plástico a nível mundial, dos quais 61,8 milhões de toneladas foram produzidos na União Europeia (UE) [1,3]. Prevê-se que a produção de plástico deverá dobrar até 2036 e quase quadruplicar até 2050 [4].

Existe uma grande variedade de materiais plásticos projetados para atender às necessidades muito diferentes de milhares de produtos finais. Estes produtos finais podem ser produzidos a partir de polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policarbonato (PC), poliamidas (PA), tereftalato de polietileno (PET), policloreto de vinila (PVC), poliestireno expandido (EPS), polimetacrilato de metilo (PMMA), elastómeros (TPE), poliarilsulfona (PSU), fluoropolímeros, acrilonitrila butadieno estireno (ABS), estireno-acrilonitrila (SAN), poli(éter-éter-cetona) (PEEK), polióxido de metileno (POM), tereftalado polibutileno (PBT), álcool etileno vinílico (EVOH), poliuretano (PUR), entre outros [3]. Na Figura 1 pode-se ver os tipos de plástico mais utilizados e os respetivos símbolos que os identificam.

						
PETE	HDPE	PVC	LDPE	PP	PS	OTHER
Tereftalato de polietileno	Polietileno alta densidade	Policloreto de vinila	Polietileno baixa densidade	Polipropileno	Poliestireno	Outros

Figura 1 – Tipos de plástico mais usados e respetivos símbolos que os identificam.

De uma forma geral os diferentes tipos de polímeros utilizados na produção de plásticos encaixam-se em duas categorias: termoplásticos e termofixos (Tabela 1) [2]. Um material termoplástico admite uma forma endurecida quando está frio e quando submetido a alta temperatura, encontra-se em estado líquido [2]. Este pode ser submetido ao processo de

aquecimento e fusão diversas vezes, portanto tem como vantagem a possibilidade de serem remoldados e reciclados facilmente [5,6]. Por outro lado, os termofixos quando aquecidos sofrem uma mudança química, isto é, há a criação de uma rede tridimensional, tornando-os permanentemente duros e rígidos, ou seja, não podem voltar a sofrer um processo de fusão [5–7]. Sendo que, de todos os tipos de polímeros mencionados o PE é o plástico mais usado no mundo representando cerca de 40% da demanda total de produtos plásticos [3,8,9].

Tabela 1 – Distribuição dos vários tipos de polímeros por famílias [3].

Termoplásticos		Termofixos
PE	TPE	PUR
PP	PSU	Poliéster insaturado
PS	Fluoropolímeros	Resinas epóxi
PC	ABS	Resina de melamina
PA	SAN	Resinas fenólicas
PET	PEEK	Resinas acrílicas
PVC	POM	Éster de vinil
EPS	PBT	Silicone
PMMA	EVOH	Ureia e Fenol – Formaldeído

1.1.1. Polietileno de Alta Densidade (HDPE)

O PE é um membro da família das poliolefinas, é um polímero inerte face à maioria dos produtos químicos comuns, flexível, leve, durável, resistente, com elevado peso molecular, inflamável, translúcido e de cristalinidade variável [10–13]. Mais concretamente, o seu grau de cristalinidade depende da história térmica do polímero, sendo que o PE arrefecido lentamente é mais cristalino que o mesmo PE arrefecido rapidamente [11]. Esse fenómeno deve-se ao facto da cristalização dos polímeros ser um fenómeno cinético, sendo que em estado líquido todas as cadeias poliméricas estão desordenadas (amorfas) e necessitam de tempo para se organizar em regiões ordenadas (cristalinas) [11], pelo que dependendo do tempo de arrefecimento este apresenta uma combinação de zonas amorfas e zonas cristalinas em quantidades variáveis, resultando em PE com percentagens de cristalinidade diferentes. Para além disso, sabe-se que em condições normais, o PE é quimicamente resistente, não tóxico, não transmite odor ou sabor, podendo por isso ser usado em produtos alimentares e farmacêuticos [13]. No entanto,

o PE está sujeito à oxidação e halogenação, ou seja, não pode ser usado para o armazenamento de produtos químicos como o ácido nítrico, já que estes levam à deterioração oxidativa do PE, afetando as suas propriedades mecânicas [9].

Relativamente à estrutura química do PE, este apresenta a estrutura mais simples de entre os hidrocarbonetos poliméricos, a sua composição resulta da repetição do monómero $-CH_2-$, e nas extremidades do monómero $-CH_3$, como demonstrado na Figura 2 [10,11].

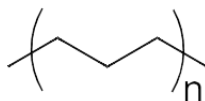


Figura 2 – Estrutura química do polietileno (PE).

A produção do PE convencional ocorre a partir da polimerização por adição do monómero etileno (C_2H_4) no estado gasoso [10,11]. Esta reação consiste na quebra da ligação dupla de cada molécula de etileno e dois dos eletrões dessa ligação são usados para formar uma nova ligação simples $C-C$ com duas outras moléculas de etileno, de forma a se poder obter o polímero, Figura 3 [11]. Existem vários tipos de PE, dos quais o polietileno de baixa densidade (LDPE) e polietileno de alta densidade (HDPE) e o tipo de PE produzido é classificado de acordo com a existência ou não de ramificações, isto é, como polietileno ramificado (LDPE) e polietileno linear (HDPE) [10]. Sendo que nesta dissertação vai-se dar mais foco ao HDPE por ser um dos tipos de plástico mais consumidos a nível das embalagens plásticas [3], como explicado mais à frente.

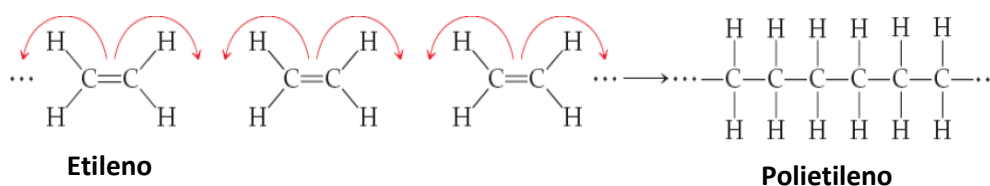


Figura 3 – Esquematização da reação de produção do polietileno convencional, adaptado de [11].

O HDPE devido à sua estrutura linear (baixo ou nenhum grau de ramificações) apresenta uma dureza elevada, resistência química e uma menor viscosidade em relação os outros tipos de PE [5,8,9]. A linearidade faz aumentar a sua densidade, cristalinidade, força, opacidade, forças intermoleculares, resistência à tração, permeabilidade, e evita o crescimento de bactéria, fungos que ajuda no combate à produção de maus odores [9–11]. As principais propriedades físico-químicas do HDPE estão indicadas na Tabela 2 [9,10,12].

Tabela 2 – Principais propriedades físico-químicas do HDPE [9,10,12] e o CAS.

Número CAS	9002-88-4
Fórmula molecular	$\text{CH}_3-(\text{C}_2\text{H}_4)_n-\text{CH}_3$
Densidade a 20°C (g/cm ³)	0,94 – 0,97
Temperatura de fusão (°C)	130 – 135
Condutividade térmica (W/m.K)	0,44
Temperatura de transição vítrea (°C)	- 120
Cristalinidade (%)	> 90

1.2. Reciclagem de plástico: A importância da economia circular

Os plásticos são utilizados nos mais variados sectores, sendo a indústria das embalagens responsável por 40% do valor total do consumo de plástico [1,3], como se pode ver pela Figura 4, com destaque para três tipos de polímeros: PE, PP e PET. Note-se que, os plásticos têm uma vida útil distinta de acordo com a área de aplicação. Mais concretamente, enquanto alguns produtos de plástico têm uma vida útil inferior a um ano, outros têm uma vida útil superior a 15 anos, ou até mesmo a 50 anos [1,3]. Por exemplo, as embalagens plásticas têm uma vida útil menor que um ano, pois são projetadas para uso único ao contrário do que acontece com produtos plásticos criados para utilizar no ramo automóvel que tendem a ter uma vida útil muito superior [1,14]. Para além disso, há ainda que ter em conta que os plásticos não são materiais biodegradáveis ou que apresentam um baixo índice de degradação, sendo por isso resíduos com grande prevalência no meio ambiente, tornando-se assim uma das questões ambientais mais iminentes do século XXI. Quase 26 milhões de toneladas de resíduos plásticos são gerados anualmente na europa, dos quais 59% são resultantes de embalagens plásticas, contudo menos de 30% dos resíduos plásticos são coletados para reciclagem [15].

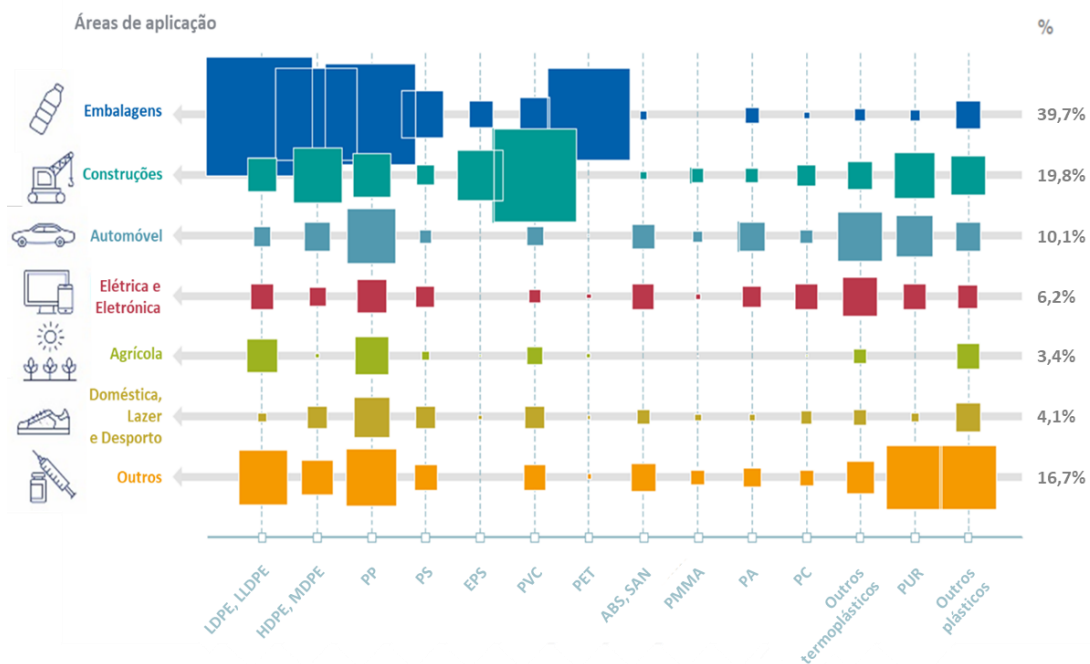


Figura 4 – Representação das áreas de maior consumo de plástico e respetivos tipos de polímeros mais consumidos em cada área de aplicação, adaptado de [3].

As embalagens plásticas são um bom exemplo de um modelo de economia linear tradicional [4]. Uma vez que, este modelo consiste na produção de produtos, que ao atingirem o seu fim de vida útil, entram no fluxo de resíduos, aumentando o desperdício e, conseqüentemente, causando problemas económicos e ambientais. A economia linear admite o padrão indicado pela Figura 5 [4,16].



Figura 5 – Representação esquemática de uma economia linear.

Para mitigar as crescentes preocupações ambientais e económicas, é essencial que a indústria de polímeros evolua, mudando o foco das embalagens descartáveis e de uso único para um modelo focado na recuperação do valor do produto e na redução do desperdício [15]. Para isso é necessário sair da atual economia linear e começar a ter por base uma economia circular (Figura 6), por forma a reduzir, reutilizar e reciclar os plásticos, no sentido de valoriza-los ao máximo [16,17]. Nos últimos anos têm surgido várias medidas para melhorar a gestão de resíduos plásticos, baseadas na economia circular [16]. A comissão europeia está a incentivar a implementação do “Pacote de Economia Circular” com o objetivo de reciclar 50%

dos resíduos plásticos gerados na UE até 2030, visando o cumprimento das metas propostas pela ONU na agenda dos objetivos de desenvolvimento sustentável para 2030 [18].



Figura 6 – Representação esquemática de uma economia circular, adaptado de [19].

A abordagem mais comum para a reciclagem de plástico é a reciclagem mecânica [14]. No entanto, este processo de reciclagem leva à obtenção de plástico de baixa qualidade que será utilizado em aplicações de baixo valor, pelo que a necessidade de matéria-prima virgem não é suprimida, sendo por isso conhecido como um processo de reciclagem em ciclo aberto [16]. Novos tipos de reciclagem têm vindo a aparecer nestas últimas décadas, sendo que a reciclagem química [20] (despolimerização) a mais promissora para se alcançar a tão desejada economia circular dos plásticos [17,21]. Neste tipo de reciclagem o polímero é decomposto em monómeros que podem ser usados para refazer novamente o polímero, preservando as suas propriedades iniciais. Desta forma, não há necessidade de produzir matéria-prima virgem, garantindo que o polímero continua em circulação, contribuindo assim para uma reciclagem em ciclo fechado [22]. No entanto, a presença de aditivos nos plásticos pode ser um problema para a reciclagem química, uma vez que podem levar a uma matéria-prima que necessite de um extenso processo de purificação [20]. Sendo então necessário remover os aditivos para se poder obter uma reciclagem de qualidade [20]. Assim, os aditivos são o maior obstáculo para a reciclagem de plásticos em circuito fechado, na medida em que a sua remoção é necessária para se conseguir obter polímeros reciclados de elevada qualidade [2]. Esses aditivos são otimizados para o processamento e uso na “primeira vida” do plástico, mas não para reciclagem [23].

1.3. Plásticos: Polímeros e seus aditivos

Os materiais plásticos são compostos por polímeros ou misturas de polímeros, por norma misturado com vários aditivos (plastificantes, estabilizadores térmicos e ultravioletas, retardadores de chama e colorantes). Por definição, os aditivos são compostos químicos usados para melhorar o desempenho dos polímeros [4,16]. Estes não criam ligações químicas com o polímero, apenas dispersam-se mecanicamente pelo mesmo [23]. Mais especificamente, os aditivos são adicionados na produção de plásticos com as funções de estabilização contra os efeitos do envelhecimento, segurança e principalmente para melhorar as propriedades físico-químicas deste material, como resistência térmica, resistência ao impacto, resistência à tração e rigidez [23,24]. Para além disso, estes também ajudam a evitar problemas de processamento relacionados com as elevadas temperaturas, viscosidade e instabilidade ambiental [24]. Os aditivos são classificados em 4 grupos: aditivos funcionais (antioxidantes, estabilizadores, plastificantes, retardadores de chamas, lubrificantes, biocidas, etc.), enchimentos (grafeno, carbonato de cálcio, sílica, argila, sulfato de cálcio, etc.), reforços (fibras ou filamentos) e colorantes (corantes ou pigmentos) [23]. As proporções de cada tipo de aditivo que são incorporados na composição do plástico variam de acordo com a aplicação a que se destinam [23].

Neste trabalho iremos focar na extração de colorantes, isto é, corantes e/ou pigmentos das embalagens plásticas de HDPE, já que estes são um dos aditivos que mais afetam negativamente a reciclagem de plásticos [14,20,22,23].

1.3.1. Colorantes: corantes e pigmentos

Os colorantes têm como principal objetivo tornar os plásticos mais agradáveis esteticamente, mas também servem para melhorar a resistência ao calor e a intensidade luminosa [25]. Devido ao seu comportamento físico são classificados em 2 tipos distintos: pigmentos e corantes [23,26]. Os corantes são líquidos orgânicos e são solúveis no plástico em que estão dispersos, perdendo as suas características estruturais e a sua cristalinidade [23,24]. Estes são usados quando é necessário ter cores brilhantes, claras e transparentes, pois têm pouco efeito na transmissão da luz através do plástico colorido, ou seja, não há partículas visíveis e a transparência do meio permanece inalterada [26]. Já os pigmentos são partículas sólidas orgânicas ou inorgânicas insolúveis no polímero, conferindo cor por uma simples dispersão [23,24]. Enquanto os pigmentos orgânicos fornecem cores opacas ou translúcidas/transparentes fortes, e têm tamanhos de partícula menores e estabilidade térmica baixa [26], os pigmentos inorgânicos adquirem apenas cor opaca e possuem alta estabilidade

térmica, mas a sua cor não é tão brilhante quanto os pigmentos orgânicos [26,27]. A classificação por famílias dos corantes e dos pigmentos encontra-se resumido na Figura 7 [28–30].

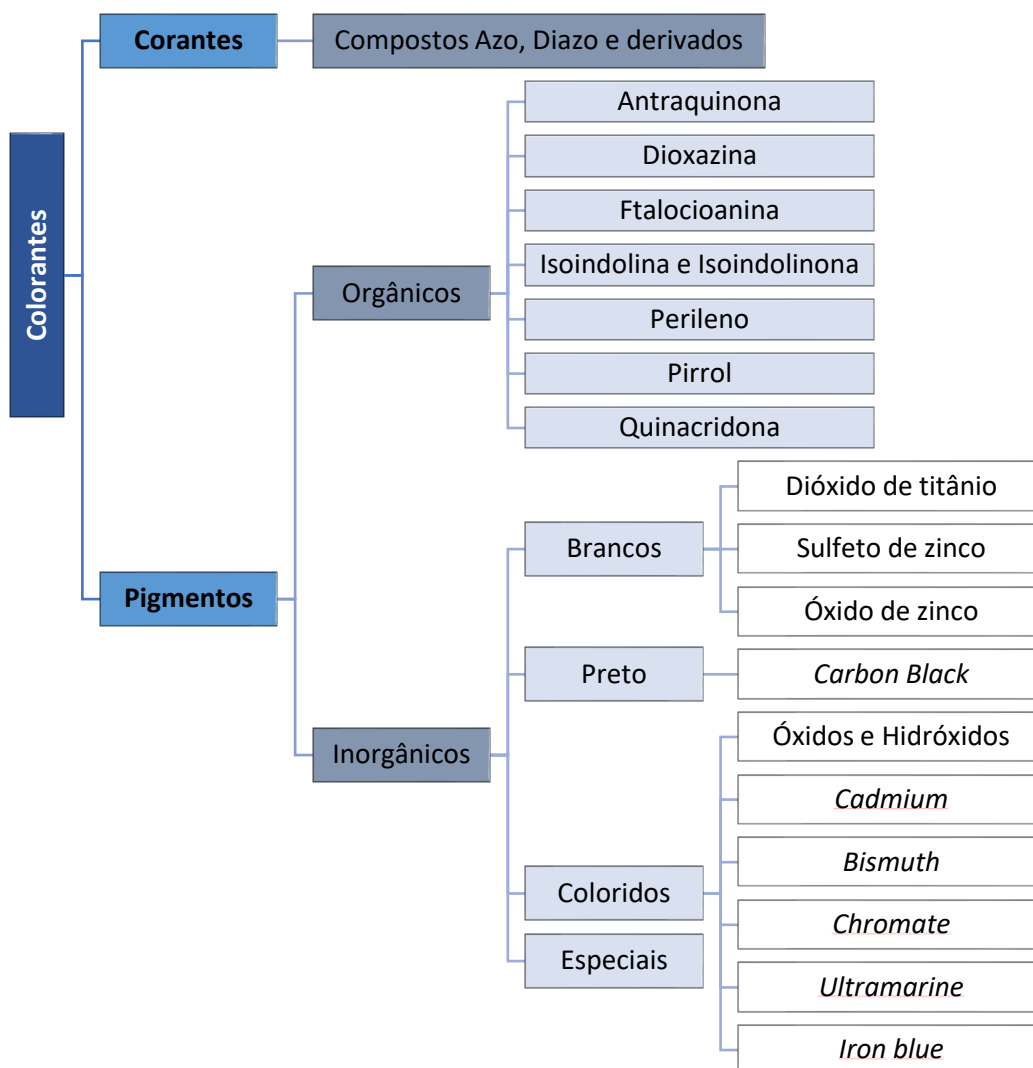


Figura 7 – Classificação dos corantes por famílias [28–30].

Relativamente à capacidade de tingimento e força de coloração dos corantes/pigmentos, por norma, precisa-se de quantidades menores de pigmentos do que de corantes para alcançar o tingimento pretendido [25]. Mais concretamente, os corantes aplicam-se numa gama de concentrações de 0,25 – 5,0% (m/m) [23,26]. Por sua vez, os pigmentos orgânicos utilizam-se em concentrações de 0,20 – 0,50 % (m/m), enquanto os inorgânicos utilizam-se em concentrações mais elevadas à volta dos 2,0 % (m/m), já que os pigmentos inorgânicos não são tão eficazes a nível da pigmentação como os orgânicos [23,26].

Para além disso, a seleção de pigmentos ou de corantes a serem utilizados em uma determinada embalagem deve ter em conta a estrutura básica do polímero [26], na medida em

que, por exemplo, os corantes não são adequados para plásticos da família das poliolefinas (tais como PE, PP) [5]. Desta forma, os pigmentos são mais utilizados em embalagens que os corantes, visto que a família das poliolefinas é das famílias mais utilizadas na produção de embalagens (Figura 4) [3,23,24].

Os pigmentos inorgânicos, na sua maioria, compreende substâncias que possuem uma estrutura cristalina [31]. Estas substâncias produzem cor por ação de iões cromóforos que absorvem e refletem a radiação visível de forma seletiva [31]. Estruturalmente, um pigmento inorgânico é formado por uma rede cristalina onde se integra o componente pigmentante ou cromóforo (normalmente um metal de transição) e possíveis componentes modificadores, que têm por função intensificar a cor ou alterar a tonalidade do pigmento [31].

Nesta dissertação pretende-se extrair/remover colorantes das embalagens de HDPE de cor azul e laranja, sendo que o colorante presente neste tipo de polímero será provavelmente um pigmento, tendo em conta o que foi descrito acima [5]. Posto isto, os pigmentos mais usuais para a cor azul são a ftalocianina (pigmento azul 15, PB15) que é um pigmento orgânico ou então o *iron blue* (pigmento azul 27, PB27), o *cobalt blue* (pigmento azul 28, PB28) ou o *ultramarine* (pigmento azul 29, PB29), que são pigmentos inorgânicos, porém o PB28 e o PB29 são pigmentos bastante caros por isso a utilização destes pigmentos em embalagens não é comum [32,33]. Já para o pigmento de cor laranja o mais comum é um pigmento inorgânico denominado por *cadmium sulfoselenide orange* (pigmento laranja 20, PO20) [32,33]. A título de exemplo vai-se falar um pouco mais sobre o PO20.

- ***Cadmium sulfoselenide Orange***

O pigmento *Cadmium sulfoselenide Orange*, significa sulfosseleneto de cádmio laranja, Cd (S, Se), também conhecido por laranja de cádmio ou *Pigment Orange 20*, representa um pigmento inorgânico da família dos pigmentos de cádmio, a sua aparência e fórmula química estão representadas nas Figuras 8A e 8B, respetivamente [28]. Os pigmentos de cádmio são baseados em sulfeto de cádmio e são compostos por uma estrutura cristalina com uma rede ZnS hexagonal (wurtizita) (Figura 8C) [28,34]. Os átomos de enxofre da estrutura têm um arranjo hexagonal, fortemente compactado, no qual os átomos de cádmio ocupam metade dos espaços tetraédricos [28]. Nesta rede os catiões e os aniões podem ser substituídos, dentro de certos limites, por elementos quimicamente semelhantes, dos quais, zinco e mercúrio para os catiões e selénio para os aniões [28,34]. Por sua vez, o laranja de cádmio é formado quando o enxofre é substituído por selénio na rede de sulfeto de cádmio, contudo é necessário ter em consideração as quantidades de selénio substituído porque o aumento da quantidade deste composto faz variar o tom do pigmento de laranja, a vermelho, a castanho escuro em tom

avermelhado, que é a cor do seleneto de cádmio (CdSe) [29]. Para atingir a tonalidade laranja deste pigmento a quantidade de selênio têm de ser inferior a 10% [34].

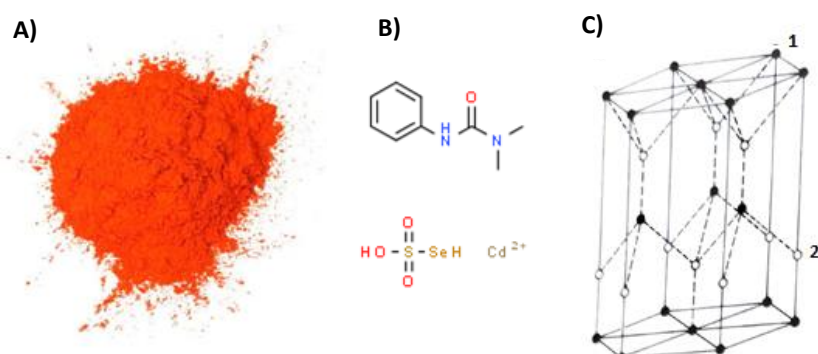


Figura 8 – Pigmento *cadmium sulfoselenide orange* (A) representação ilustrativa; (B) estrutura química e (C) estrutura cristalina: 1 – selênio e 2 – cádmio.

O PO20 admite uma elevada durabilidade, é resistente à luz, estável a altas temperaturas e tem um poder de cobertura bastante bom [34]. Este é praticamente insolúvel em água e em soluções alcalinas, e é pouco resistente a ácidos [34]. Outras propriedades importantes deste pigmento encontram-se na Tabela 4 [28,29].

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do pigmento inorgânico *Cadmium sulfoselenide Orange* [28,29] e o seu CAS.

Número CAS	12656-57-4
Fórmula molecular	$C_9H_{14}CdN_2O_4SSe$
Massa molecular (g/mol)	144,5 – 191,4
Densidade (g/cm³) a 20°C	4,6 – 5,6
Índice de refração	2,5 – 2,8
Tamanho da partícula (µm)	0,3 – 0,4

1.4. Processo de extração de aditivos

O desenvolvimento de processos de extração de aditivos é fundamental para realizar uma posterior reciclagem química do polímero eficaz, visto que, estes são um dos maiores entraves à obtenção de polímeros reciclados de elevada qualidade [14,20,22,23]. Assim, o

desenvolvimento de um processo sustentável e eficiente na extração de aditivos permitirá a transição de uma economia linear para uma economia circular sustentável a nível dos plásticos.

Atualmente, as técnicas de extração por solvente, como a extração sólido-líquido (SLE) e a dissolução/precipitação são as mais favoráveis para a extração de aditivos [23]. Em relação à SLE, esta tem como vantagens a simplicidade do equipamento e da operação de separação, favorecendo a sustentabilidade do processo [23,35,36]. Por outro lado, a dissolução/precipitação é um processo que requer menos energia. Por norma ambas as técnicas permitem obter material reciclado com propriedades semelhantes aos materiais de origem em comparação com outros métodos de reciclagem, ou seja, permitem obter polímero com qualidade semelhante ao material virgem que lhe deu origem [37]. Nesta dissertação, ambas as técnicas de extração por solvente vão ser estudadas para a extração de aditivos (colorantes) de matrizes poliméricas.

1.4.1. Extração sólido-líquido (SLE)

A SLE é um método de extração em que os compostos de interesse são extraídos da matriz sólida utilizando solventes [23]. O princípio base deste tipo de extração é a transferência de massa de um soluto da fase sólida para um solvente. A transferência de massa é controlada principalmente pela permeabilidade da matriz sólida [23,38]. A permeabilidade consiste no contacto do solvente com a matriz sólida, ou seja, este atravessa a matriz e remove as substâncias-alvo (fenómeno de solubilidade) num determinado tempo que é controlada pela difusividade. Sendo assim, a permeabilidade depende tanto da solubilidade como da difusividade [38].

Existem diversas técnicas para o processo de SLE, tais como: maceração, soxhlet, extração assistida por micro-ondas (MAE), extração assistida por ultrassom (UAE), extração acelerada por solvente (ASE), extração por fluído supercrítico (SFE) e extração de líquido pressurizado (PLE) [23,39]. Os métodos convencionais como a extração simples ou o soxhlet, extraem com baixo rendimento, maior consumo de tempo e com elevadas quantidades de solventes. As novas técnicas como a MAE, SFE, PLE e ASE foram desenvolvidas com o objetivo de aumentar o rendimento. Estas técnicas são mais rápidas e eficazes que as convencionais, pois possibilitam a alteração de temperaturas e/ou pressões, contudo requerem consumos elevados de energia [40].

Os métodos SLE a utilizar devem de ser cuidadosamente selecionados de acordo com a sua sustentabilidade e também, de acordo com os parâmetros que afetam a eficiência de extração. Os principais parâmetros a considerar para a extração de compostos de matrizes poliméricas

são as condições de extração (temperatura, pressão, pH, tempo de extração), tipo de solvente e as propriedades da matriz polimérica e do aditivo a ser removido [23].

1.4.2. Dissolução/precipitação

A dissolução/precipitação é um processo de extração que consiste na diferença de solubilidade entre dois solventes, ou seja, utiliza a combinação de um solvente com um anti-solvente [41]. Inicia-se por adicionar o solvente, que vai dissolver a matriz complexa (constituída por vários compostos) e de seguida adiciona-se o anti-solvente para precipitar seletivamente o composto desejado enquanto os outros permanecem dissolvidos no solvente. Por fim, a amostra é filtrada por forma a recuperar o composto (desejado) precipitado [37]. No momento da recuperação do composto desejado é importante que seja lavado e seco por forma a remover completamente os solventes presentes, pois a existência de qualquer solvente, mesmo em quantidades residuais, pode afetar as suas propriedades [16,23]. Relativamente à mistura obtida de solvente e anti-solvente deve ser recuperada e separada para poder ser reutilizada no processo e, conseqüentemente, diminuir a quantidade de solventes consumidos neste tipo de processo tornando-o mais sustentável [23,42]. Por outro lado, esta separação consome energia e tempo para solventes com um ponto de ebulição elevado, contradizendo a sustentabilidade do processo associada à recuperação dos solventes utilizados [42]. Na Figura 9 pode-se ver um resumo do processo de dissolução/precipitação de uma matriz polimérica.

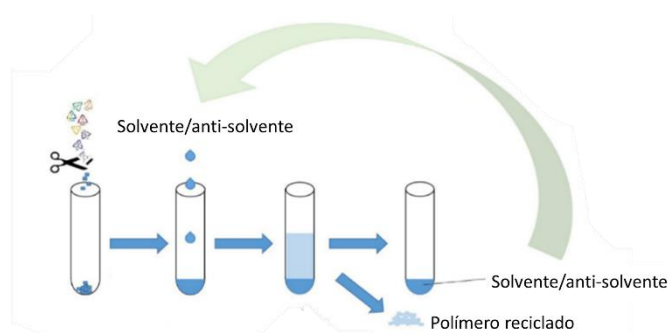


Figura 9 – Representação esquemática da técnica de dissolução/precipitação para uma matriz polimérica, adaptado de [14].

Relativamente à aplicação do método de dissolução/precipitação em polímeros, este é afetado pelos tipos de polímeros e solventes utilizados, tamanho de partícula do polímero, peso molecular do polímero, temperatura de dissolução, tempo de dissolução e concentração [43]. Posto isto, prevê-se que este método apresente algumas desvantagens, como elevados requisitos técnicos e custos de operação relativamente altos [16,23]. Por outro lado, as

vantagens são bastante superiores, já que com este processo é possível remover os aditivos e contaminantes insolúveis, sem ocorrer degradação do polímero, obtendo-se um produto reciclado com propriedades competitivas em comparação com os produtos virgens [16].

1.4.3. Estudos sobre a remoção de colorantes de plásticos

Ao longo dos últimos anos tem-se verificado um aumento do interesse pelo estudo da extração/remoção de aditivos de resíduos plásticos já que estes são um dos principais responsáveis pela dificuldade na obtenção de material reciclado com propriedades semelhantes à matéria virgem [2,20], como já foi referido anteriormente. Na Tabela 4 estão presentes os exemplos encontrados na literatura sobre a extração de corantes/pigmentos de plásticos. Porém, como se está perante uma abordagem recente, os estudos literários existentes atualmente sobre este tema ainda são bastante reduzidos.

Tabela 4 – Estudos sobre a remoção de colorantes de plásticos e respetivas condições de extração.

Plástico	Colorante	Solvente	Método de extração	Condições de extração	Recuperação do colorante (% m/m)	Ref.
PP	Dióxido de titânio	Diclorobenzeno/ o-xileno	Dissolução/ precipitação	140°C 300 min	15	[44]
HDPE	Sulfato de Cádmio	1,4 – butanodiol	SLE simples*	53°C 12 min	---	[45]
PVC	<i>Sudan I, Sudan IV, Disperse Red 1</i>	Metanol	Soxhlet	65°C 420 min	22,6 – 95,3	[46]
PVC		CO ₂	SFE	120°C 15 min 55,2 MPa	41,1 – 95,2	[46]
PVC		Metanol	MAE	120°C 20 min	59,5 – 99,8	[46]
PE	<i>Sudan IV, Dimethyl Yellow, Solvent Blue 35</i>	Diclorometano	MAE	60°C 15 min	100	[47]

*Antes do processo de SLE simples para remover o colorante do plástico é necessário fazer um pré-tratamento.

Pela Tabela 4 pode-se observar que até ao momento apenas um autor utilizou a tecnologia de dissolução/precipitação para remoção dos colorantes de plásticos, sendo que a maioria dos estudos realizados recorrem a tecnologias de SLE mais tradicionais, como o soxhlet, assim como a tecnologias mais inovadoras, como a MAE e SFE. Vuorinen *et al.* [44] removeram o dióxido de titânio (pigmento inorgânico branco) de amostras de PE através da técnica de dissolução/precipitação. Para tal, os autores utilizaram o-diclorobenzeno (DCB) a uma temperatura de 140°C durante 5 h para a dissolução do plástico, com posterior adição do

o-xileno à solução, na razão de 2:1 (DCB:xileno), para a precipitação da matriz polimérica. Após o arrefecimento da solução os autores obtiveram três fases: i) a fase superior onde se encontrava o PE com alguma quantidade de pigmento, ii) a fase intermédia rica em DCB e com uma pequena quantidade de pigmento, iii) e a fase inferior composta essencialmente por pigmento precipitado. Por sua vez, Jiménez e co-autores [46] compararam a utilização de três métodos de SLE distintos (soxhlet, MAE e SFE) para a remoção de 3 azo corantes (*Sudan I*, *Sudan IV* e *disperse red 1*) normalmente usados em brinquedos. Para otimizar os parâmetros de extração os autores realizaram um planeamento fatorial para cada amostra de corante. A temperatura de extração e a pressão de CO₂ foram os parâmetros mais significativos na SFE, indicando que os processos de difusão e solubilidade são importantes para a extração de corantes [38,46]. Para além disso, há ainda a referir que as extrações dos corantes realizados com as técnicas mais inovadoras (MAE e SFE) mostraram ser bastante atrativas já que apresentam tempos de extração mais curtos para além de se mostrarem mais eficazes que o soxhlet. Segundo os autores, a MAE foi a técnica que permitiu obter percentagens mais elevadas de corante recuperado, 99,4% para o *Sudan I*, 59,5% para o *Sudan IV* e 99,8% para o *disperse red 1*, a 120°C, durante 20 min e com uma razão sólido-líquido de 0,03 [46]. Efetivamente, Noguero-Cal *et al.* [47] também mostrou que método de MAE é bastante promissor para remover os colorantes (*Sudan IV*, *Dimethyl Yellow*, *Solvent Blue 35*) de matrizes plásticas. Mais concretamente, os autores conseguiram recuperar aproximadamente 100% dos corantes Azo do PP utilizando a técnica de MAE e diclorometano (DCM) como solvente, nas seguintes condições de extração: amostras com cerca de 0,5 cm x 1 cm, durante 15 min a 60°C e uma razão sólido-líquido de 0,05 [47].

Relativamente aos solventes mais utilizados nos métodos de extração/remoção de colorantes de plásticos, estes são na sua maioria solventes orgânicos voláteis como o metanol [46], sendo que alguns deles apresentam aromaticidade, como o diclorometano e diclorobenzeno [44,47]. Contudo a utilização de solventes orgânicos voláteis levanta preocupações a nível da saúde humana e do meio ambiente, já que estes podem ser tóxicos e/ou carcinogénicos [48–50]. Assim, existe necessidade da utilização de solventes alternativos, isto é, solventes mais amigos do ambiente. Neste sentido já existe um trabalho em que os autores recorrem à utilização de um bio-solvente, o butanodiol, para a remoção do pigmento do polímero [45]. Mais concretamente, o processo de extração desenvolvido por Lemstra e co-autores [45] envolveu duas etapas, primeiro foi realizada a conversão química do sulfato de cádmio em cloreto de cádmio, através da adição de ácido clorídrico a 53°C, e só depois é que foi realizada a extração SLE simples do cloreto de cádmio do HDPE (após este estar seco) utilizando

o solvente 1,4-butanodiol. Este processo é um processo um pouco mais complexo e demorado do que uma simples SLE.

Em resumo, os resultados de extração de colorantes utilizando as técnicas de SLE e dissolução/precipitação, nos estudos realizados até ao momento, mostram que estas técnicas são bastante promissoras, uma vez que utilizando estas técnicas os autores conseguiram remover praticamente na totalidade ou mesmo totalmente o corante/pigmento de resíduos plásticos.

1.5. Solventes orgânicos vs solventes alternativos

No processo de extração a escolha do solvente a utilizar é um dos passos mais importantes, já que este vai ter influência sobre a capacidade de extração/remoção do composto de interesse. Ao escolher o solvente deve-se ter em conta características como a viscosidade, seletividade, toxicidade, polaridade (polímeros com elevada polaridade são dissolvidos por solventes também com elevada polaridade), temperatura de ebulição e solubilidade [38]. No entanto, os processos de extração por solvente escolhidos para remover os corantes/pigmentos da matriz polimérica (SLE convencional e dissolução/precipitação) usam maioritariamente solventes convencionais, solventes orgânicos voláteis [14,44,47], como referido anteriormente. Contudo, alguns desses solventes foram recentemente restritos, estando sujeitos a autorização do REACH (como por exemplo n-hexano, metanol e tolueno), devido ao seu grau de toxicidade [7]. Como tal, surge a necessidade de reduzir ou mesmo eliminar os solventes orgânicos nos processos químicos por solventes alternativos, isto é por solventes que apresentem um impacto mínimo no meio ambiente e na saúde [51]. Os solventes alternativos, como bio-solventes (limoneno, gama valerolactona, álcoois, entre outros) e solventes eutécticos profundos, têm surgido como opções interessantes em diferentes aplicações [52,53], já que estes cobrem uma ampla gama de polaridades. Destacando-se o uso de bio-solventes, devido à sua origem de fontes renováveis, permitindo assim, o desenvolvimento de um processo mais ecológico e económico. Apesar do seu potencial, estes solventes alternativos de origem renovável têm sido pouco estudados como solventes para a extração de corantes/pigmentos de resíduos plásticos [45].

1.5.1. Bio-solventes

Os bio-solventes são solventes de origem renovável, em que a sua produção deriva de produtos de origem natural, como resíduos celulósicos ou biomassa, entre os quais pode-se destacar os seguintes bio-solventes: 1,2,3-propanotriol (mais conhecido como glicerol), alcanodióis, limoneno e gama-valerolactona. Estes solventes são biodegradáveis e menos tóxicos do que a maioria dos solventes orgânicos[53].

Em relação aos alcanodióis (como por exemplo, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, e 1,6-hexanodiol) e ao alcanotriol (como o 1,2,3-propanotriol, mais conhecido como glicerol), quimicamente estes não são mais que di- e tri-álcoois, respetivamente. Estes são considerados solventes verdes [54,55], pois na sua maioria, podem ser obtidos de fontes renováveis (biomassa) por diferentes métodos [56], o mesmo acontece com os mono-álcoois (etanol, butanol, 1-pentanol) [57,58]. Por exemplo, o 1,2-etanodiol e ao 1,2-propanodiol, podem ser produzidos por meio da hidrogenólise do 1,2,3-propanotriol [57], sendo que o 1,2,3-propanotriol (glicerol) é um dos principais subprodutos da indústria do biodiesel, sendo por isso considerado um bio-solventes [55]. Já o 1,6-hexanodiol é produzido a partir do 5-hidroximetilfurfural (HMF), um derivado da desidratação de açúcares (frutose ou glicose) com origem na biomassa [59]. Para além disso, a partir da gaseificação de biomassa é produzido um gás que pode ser seletivamente convertido em metanol ou outros álcoois superiores [58].

Relativamente ao limoneno, este é um hidrocarboneto monoterpénico e também apresenta potencial para ser utilizado como solvente alternativo já que é obtido a partir de cascas de cítricos por um processo de destilação a vapor seguido de um processo de desterpenação [60,61]. O limoneno tem vindo a ser utilizado como um substituto para solventes de petróleo como diclorometano, tolueno ou hexano, solventes normalmente utilizados na extração de aditivos de plásticos [60].

1.6. Enquadramento e objetivos

Os plásticos encontram-se difundidos em grande parte dos ramos de atividade do nosso dia a dia [1]. O contínuo aumento da produção e consumo de plásticos ao longo dos anos, sendo a indústria das embalagens uma das principais responsáveis [3], tem contribuído para a geração de resíduos e poluição ambiental, tornando-se uma das preocupações ambientais mais iminentes do século XXI. A reciclagem poderia resolver este problema, contudo a maioria dos processos de reciclagem não conseguem lidar com os aditivos presentes na matriz polimérica [2,20], levando a que o plástico reciclado apresente uma qualidade inferior ao plástico original e, por isso, seja aplicado em produtos de baixo valor [16]. Desta forma, os aditivos (retardadores

de chama, corantes, pigmentos, etc.) usados para melhorar o desempenho dos polímeros são um dos maiores obstáculos à reciclagem em ciclo fechado do plástico, isto é, à obtenção de um polímero reciclado de elevada qualidade. Tornando-se assim essencial remover os aditivos antes do processo de reciclagem para se obter polímeros reciclados de elevada qualidade [4]. Deste modo, o desenvolvimento de estratégias mais sustentáveis na produção de matéria-prima de alta qualidade a partir de resíduos plásticos é crucial.

Esta dissertação visa o desenvolvimento de um pré-tratamento sustentável para remover e recuperar aditivos, mais concretamente colorantes, de resíduos plásticos através da extração por solvente, recorrendo-se ao uso de bio-solventes. Os estudos foram realizados com embalagens plásticas de polietileno de alta densidade (HDPE) de cor azul e de cor laranja. Para tal, começou-se por identificar o tipo de colorante (corante/pigmento) presente nas embalagens de HDPE em estudo, através da microscopia ótica (OM) e fluorescência de raio-X total (TXRF). Posto isto, iniciou-se o pré-tratamento para a remoção dos corantes/pigmentos dos plásticos em estudo através da extração sólido-líquido (SLE) simples, onde se fez um varrimento de vários solventes. Contudo não se obteve resultados promissores com a técnica de SLE, tendo-se então optado por estudar a técnica de dissolução/precipitação na remoção dos colorantes de plástico. Começou-se por fazer uma seleção dos (bio)solventes mais promissores para a dissolução de plásticos por forma a escolher o solvente mais promissor para o efeito. De seguida, recorreu-se ao uso de álcoois (mono-, di-, tri-álcoois) para induzir a precipitação do plástico HDPE e verificar o efeito da sua estrutura, isto é, tamanho da cadeia alquílica, o número de grupos hidroxilo (OH) e o espaçamento entre estes grupos, na percentagem de remoção dos colorantes. A utilização destes bio-solventes permitirá minimizar os impactos ambientais associados ao processo de reciclagem, e consequentemente desenvolver um pré-tratamento sustentável de extração/remoção de aditivos. Também foram realizados estudos com solventes orgânicos (por exemplo, o tolueno), como meio de comparação. Depois, foram realizadas análises de caracterização química do polímero recuperado com o auxílio das técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para identificar se a estrutura química do polímero obtido e as suas propriedades térmicas se mantinham ou não após o pré-tratamento. Por fim, com o intuito de contribuir para uma maior sustentabilidade do pré-tratamento desenvolvido estudou-se também a reciclabilidade do conjunto de solventes utilizados, isto é, solvente/anti-solvente do sistema mais promissor no processo de dissolução/precipitação para a remoção do pigmento da matriz polimérica.

Em suma, esta dissertação visa o desenvolvimento de uma tecnologia mais verde, baseada na utilização de bio-solventes de origem renovável, para a remoção dos aditivos de resíduos plásticos, ambicionando tornar o processo a despolimerização (reciclagem química) mais eficiente na obtenção de matéria-prima reciclada com propriedades idênticas à matéria virgem. Pretende-se ainda que a extração dos aditivos resulte numa fonte secundária de matéria-prima. Assim, este pré-tratamento será um primeiro passo em direção ao desenvolvimento de um processo de reciclagem mais sustentável, de economia circular, por forma a se atingir a tão desejada recirculação de plástico no mercado, especialmente de embalagens plásticas, ao mesmo tempo que se gera valor económico para os resíduos.

2. Material e procedimentos

2.1. Material

Para a realização deste estudo foram utilizadas embalagens de HDPE pós-consumo, as apresentadas na Figura 10, cujas tampas, etiquetas e cola foram removidas. Estas embalagens foram lavadas com detergente e água para remover as impurezas superficiais e secas. Em seguida, cortou-se com a tesoura, em pedaços pequenos com cerca de 0,5 cm x 0,5 cm de tamanho, aproximadamente, de forma que todas as partículas fossem minimamente homogêneas.



Figura 10 – Embalagens de HDPE com cor azul e cor laranja, respetivamente.

Os compostos químicos utilizados nesta dissertação para o processo de pré-tratamento dos resíduos plásticos encontram-se resumidos nas Tabelas 5, 6 e 7. A água utilizada neste trabalho foi água ultrapura, destilada duas vezes, passada por um sistema de osmose inversa e tratada com um dispositivo de purificação de água Milli-Q plus 185.

Tabela 5 – Lista de compostos utilizados na SLE, juntamente com a sua estrutura química, marca, pureza e número CAS.

Solvente	Estrutura química	Marca	Pureza (%)	CAS
Etanol	<chem>CCO</chem>	Fisher Scientific	99,0	64-17-5
Ácido oxálico	<chem>OC(=O)C(=O)O</chem>	Alfa Aesar	98,0	144-62-7
Metanol	<chem>CO</chem>	Fisher Scientific	99,0	67-56-1
Diclorometano	<chem>ClCCl</chem>	Fisher scientific	99,9	75-09-2
1,4-butanodiol	<chem>OCCCCO</chem>	Alfa Aesar	99,0	110-63-4
1,2-butanodiol	<chem>CCC(O)CO</chem>	Sigma	98,0	584-03-2
Ácido acético	<chem>CC(=O)O</chem>	Labsolve	99,5	64-19-7

Tabela 6 – Lista de compostos utilizados na dissolução, juntamente com a sua estrutura química, marca, pureza e número CAS.
















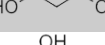
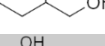

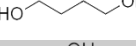

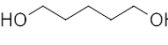

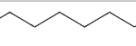
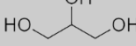
Solvente	Estrutura química	Marca	Pureza (%)	CAS
Tolueno		Fisher Scientific	99,8	108-88-3
Xileno		JMGS	96,0	1330-20-7
Ciclohexano		Sigma-Aldrich	≥ 99,7	110-82-7
D-limoneno		Aldrich	97,0	5989-27-5

Tabela 7 – Lista de anti-solventes utilizados na precipitação, juntamente com a sua estrutura química, marca, pureza e número CAS.

Anti-solvente	Estrutura química	Marca	Pureza (%)	CAS
Metanol		Fisher Scientific	99,0	67-56-1
Etanol		Fisher Scientific	99,0	64-17-5
1-propanol		Carlo Erba	---	71-23-8
2-propanol		Fisher Scientific	> 99,0	67-63-0
1-butanol		Prolabo	99,5	71-36-3
2-butanol		Prolabo	100,0	78-92-2
1-pentanol		Sigma-Aldrich	> 99,0	71-41-0
1-hexanol		Alfa Aesar	99,0	111-27-3
Etanodiol		Fisher	> 99,0	107-21-1
1,2-propanodiol		Sigma-Aldrich	99,5	57-55-6
1,3-propanodiol		Aldrich	98,0	504-63-2
1,2-butanodiol		Sigma	98,0	584-03-2
1,3-butanodiol		Sigma-Aldrich	99,5	107-88-0
1,4-butanodiol		Alfa Aesar	99,0	110-63-4
1,2-pentanodiol		TCI	> 98,0	5343-92-0
1,5-pentanodiol		Alfa Aesar	97,0	111-29-5
1,2-hexanodiol		Alfa Aesar	97,0	6920-22-5
1,6-hexanodiol		Acros Organics	97,0	629-11-8
1,2,3-propanotriol		Fisher Chemical	99,9	56-81-5
1,2,4-butanotriol		Aldrich	98,0	42890-76-6

2.2. Identificação dos colorantes

2.2.1. Microscopia ótica (OM)

A microscopia ótica (OM) recorre ao uso de luz visível e um sistema de lentes de vidro que ampliam a imagem das amostras [62]. Esta técnica foi utilizada para identificar os tipos de aditivos responsáveis pela coloração presentes nos plásticos em estudo, ou seja, verificar se os plásticos eram constituídos por corantes e/ou pigmentos, e se tem-se apenas um ou uma mistura dos mesmos. As imagens foram adquiridas usando um microscópio ótico OLYMPUS BX51 com uma ampliação de 10x e um campo de iluminação escurecido, sendo que este está acoplado a uma Câmera digital IDS e o *software* uEye IDS.

2.2.2. Fluorescência de raio-X total (TXRF)

A fluorescência de raio-X (XRF) é uma técnica analítica quantitativa relativamente eficaz para determinar a composição elementar de qualquer material [63]. A amostra é excitada por um raio-X primário de alta energia e de seguida os raios-X característicos dos elementos que estão presentes na amostra (denominados por raios-X fluorescentes ou secundários) que são de energia inferior aos raios-X primários são emitidos [64,65]. Os raios-X fluorescentes são usados para determinar a abundância dos elementos, sendo que a intensidade desses raios é proporcional à abundância dos elementos presentes na amostra [64].

Para determinar a presença de metais nas amostras de HDPE pigmentadas foi aplicado um método de fluorescência de raio-X total (TXRF) utilizando um espectrómetro de bancada Picofox S2 (Bruker Nano) com uma fonte de raios-X de molibdénio. Nesta análise foram usados transportadores de amostras de vidro de quartzo que foram pré-tratados com uma solução de silício em isopropanol e seco em uma placa de aquecimento a 80°C por 10 min. Depois as amostras sólidas (HDPE com pigmento azul e HDPE com pigmento laranja) foram misturadas com uma solução de álcool polivinílico (PVA) a 1% (m/m) e com solução padrão Y. Por fim a mistura para cada pigmento foi adicionada aos transportadores de amostra tratados, que foram secos numa placa de calor a 80°C por 20 min e analisados no TXRF.

2.3. Pré-tratamento de resíduos plásticos

2.3.1. Extração sólido-líquido (SLE)

Inicialmente procedeu-se à extração da cor das embalagens de HDPE utilizando um método de SLE simples. As extrações foram realizadas num equipamento denominado por *Carousel Radleys Tech*, representado na Figura 11, uma vez que este equipamento permite manter a

temperatura e a agitação constantes. As extrações foram realizadas às condições indicadas na Tabela 8, sendo que de acordo com Hummel [66] o ácido acético deverá ser utilizado à temperatura de ebulição ($T_{\text{ebulição}}$) para extrair os aditivos, por isso considerou-se a $T_{\text{ebulição}}$ para todos os solventes, há exceção do 1,2-butanodiol e 1,4-butanodiol pois admitem pontos de ebulição muito elevados, optando-se por uma temperatura máxima de 120°C para estes solventes por ser o valor mais elevado apresentado neste conjunto de solventes. As misturas foram preparadas numa balança digital com incerteza de $\pm 10^{-4}$ g e a uma razão sólido-líquido (massa de plástico por massa do solvente, $R_{S/L}$) de 0,02. Os solventes utilizados na extração encontram-se na Tabela 5. Todos os compostos indicados foram utilizados no seu estado puro, à exceção do ácido oxálico, pois este é sólido à temperatura ambiente, e então foi apenas usado em solução aquosa a 0,50% (m/m).

Tabela 8 – Condições de extração dos plásticos para cada um dos solventes em estudo.

Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Agitação (rpm)
Etanol	80 ± 1		
Solução aquosa de ácido oxálico (50% m/m)	100 ± 1		
Metanol	65 ± 1		
Diclorometano	85 ± 1	480 ± 1	400 ± 5
1,4-butanodiol	120 ± 1		
1,2-butanodiol	120 ± 1		
Ácido acético	120 ± 1		



Figura 11 – Equipamento *Carousel Radleys Tech* utilizado no processo de extração dos pigmentos.

Contudo a extração dos compostos de interesse (corantes/pigmentos) não foi bem-sucedida com este processo, por isso, decidiu-se estudar o processo de dissolução/precipitação da matriz polimérica para a extração da cor das embalagens de HDPE.

2.3.2. Dissolução/precipitação

O processo de dissolução/precipitação também foi realizado no equipamento de *Carousel Radleys Tech*. Começou-se por investigar qual o melhor solvente (Tabela 6) a utilizar na dissolução das embalagens de HDPE (azul e laranja) em estudo, sendo que todos os solventes foram utilizados no seu estado puro. Este estudo foi realizado individualmente para cada solvente tendo em conta as condições de extração apresentadas na Tabela 9. Note-se que, estes estudos foram efetuados a $R_{S/L}$ de 0,02 e as temperaturas do tolueno e do xileno foram selecionadas de acordo com a literatura [66,67], já para os restantes solventes como não existe evidências literárias teve-se em consideração a $T_{\text{ebulição}}$ dos solventes, como realizado para no processo anterior, há exceção do D-limoneno pois admite uma $T_{\text{ebulição}}$ muito elevada, por isso optou-se por utilizar a $T_{\text{ebulição}}$ máxima presente neste conjunto de solventes que foi de 140°C.

Tabela 9 – Condições de dissolução dos plásticos para cada um dos solventes em estudo.

Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Agitação (rpm)
Tolueno	110 ± 1	30 ± 1	700 ± 5
Xileno	140 ± 1	30 ± 1	
Ciclohexano	80 ± 1	420 ± 1	
D-limoneno	140 ± 1	30 ± 1	

Após encontrados os solventes mais adequados a utilizar no processo de dissolução dos plásticos em estudo (limoneno como solvente alternativo e o tolueno como comparação), realizou-se um estudo prévio para verificar se o limoneno às condições do tolueno ($T = 110^{\circ}\text{C}$, 700 rpm durante 30 min) matinha a sua capacidade de dissolver o HDPE, já que seria de todo o interesse utilizar as mesmas condições de operação para ambos os solventes. Verificada a dissolução do HDPE com o limoneno nas novas condições deu-se início ao pré-tratamento de remoção dos colorantes das embalagens de HDPE. Para tal começou-se por efetuar a dissolução dos plásticos (azul e laranja) utilizando dois solventes, o limoneno e o tolueno, às condições definidas previamente ($T = 110^{\circ}\text{C}$, $R_{S/L}$ de 0,02, 700 rpm durante 30 min). De seguida, adicionou-se os álcoois indicados na Tabela 8 como anti-solvente em diferentes proporções de solvente:anti-solvente (1:residual, 1:1 e 1:3), por forma a precipitar o polímero. A adição do anti-solvente foi feita lentamente, adicionando-o gota a gota. Após a precipitação removeu-se o polímero precipitado da solução e secou-se na linha de vácuo durante 48 h, com o objetivo de remover resíduos de solvente e anti-solvente que permanecessem na amostra. Por sua vez, a solução remanescente, isto é, a mistura de solvente, anti-solvente e pigmento, foi filtrada a

vácuo com o intuito de recuperar o pigmento precipitado/suspense na mistura de solventes. Cada ciclo de dissolução/precipitação realizado foi repetido no mínimo três vezes, o que permitiu determinar a média da percentagem de colorante removido e o respetivo desvio padrão.

2.3.3. Quantificação do pigmento removido

A espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) é uma técnica de espectroscopia vibracional e utiliza como princípio físico a difusão da luz para a obtenção dos espectros [68,69]. Esta técnica foi utilizada para determinar a percentagem de pigmento removido das amostras de plástico recuperadas após o pré-tratamento.

Para a obtenção dos espectros foi utilizado um sistema da Bruker MultiRAM com um laser de LN-Ge Diodo a uma potência de 350 mW, contendo um sistema de arrefecimento de azoto líquido. Os espectros das amostras foram obtidos através *do software* OPUS e usou-se uma média de 200 varrimentos no intervalo entre 50 e 4000 cm^{-1} com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . Contudo para as amostras recuperadas do plástico de cor azul utilizando o solvente tolueno foi preciso diminuir a potência do laser até aos 10 mW para se conseguir ter sinal e analisar as mesmas, já que nas condições de operação anteriores os espectros apresentaram muito ruído/interferência, não permitindo detetar sinal durante a análise.

Para quantificar o pigmento removido iniciou-se por determinar os espectros do HDPE puro, do HDPE com pigmento azul, do HDPE com pigmento laranja e dos respetivos pigmentos recuperados por FT-Raman. Estes espectros foram normalizados recorrendo ao *software* OriginPro 9, em relação à amostra HDPE puro e utilizou-se como referência a banda mais intensa do espectro (2912 cm^{-1}). Nos espectros obtidos (Apêndice A.1 – Figura A.1) pode-se ver que o pico do pigmento azul se encontra a 1530 cm^{-1} e o do pigmento laranja a 463 cm^{-1} . Após a identificação dos picos de interesse (pico do pigmento azul e pico do pigmento laranja), foram representados os espectros de todas as amostras recuperadas (indicadas em Apêndice A.1 – Figuras A.2 – A.5), sendo possível utilizá-los para determinar a percentagem de pigmento removido (% Pigmento removido) pela Equação 1, através da área do pico do pigmento das amostras recuperadas ($A_{\text{HDPE recuperado}}$) em relação à área do pico do pigmento das amostras de HDPE pigmentadas de referência ($A_{\text{HDPE c/ pigmento}}$). O cálculo das áreas foi feito através do programa PeakFit.

$$\% \text{ Pigmento removido} = \left(1 - \frac{A_{\text{HDPE recuperado}}}{A_{\text{HDPE c/ pigmento}}} \right) \times 100 \quad \text{Eq (1)}$$

2.4. Caracterização química do polímero antes e após o pré-tratamento

2.4.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é uma ferramenta bastante utilizada para a determinação de grupos funcionais nas macromoléculas, sendo estas orgânicas ou inorgânicas. Esta técnica tem por base a vibração das ligações químicas entre os átomos das moléculas, para obter os espectros vibracionais característicos de cada grupo funcional [69]. As ligações químicas entre os átomos das moléculas vibram e absorvem a radiação IV. Sendo assim, as informações obtidas pela FT-IR são resultado de um processo de absorção da luz [70].

A aplicação deste método teve como objetivo perceber se ocorreu alterações estruturais no polímero após o processo de dissolução/precipitação. Para isso, foi utilizado um sistema da Perkin Elmer do modelo Spectrum BX, com o respetivo *software* para obter os espectros, Spectra. Os espectros da amostra foram obtidos usando uma média de 32 varrimentos no intervalo entre 500 e 4000 cm^{-1} , com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} e foi usado o ar como *background*.

Com esta técnica foram analisadas todas as amostras recuperadas após o processo de dissolução/precipitação, mas também foram analisadas as amostras de HDPE puro, HDPE com pigmento azul e HDPE com pigmento laranja, como meio de comparação para as amostras de HDPE recuperadas.

2.4.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica quantitativa de análise térmica, através da qual se pode acompanhar a variação mássica (ganho ou perda) de uma amostra em função da temperatura e/ou tempo, enquanto é submetida ao aumento constante da temperatura sob um fluxo de gás estável ou variável [71,72].

Esta técnica foi implementada com o objetivo de avaliar o comportamento térmico das amostras recuperadas, a partir da temperatura de degradação. Para isso, foi utilizado uma balança termogravimétrica da marca Setaram, modelo Setsys EV 1750 e um módulo TG-DSC 1500. Pesou-se as amostras entre as 2,5 mg a 8 mg e foram aquecidas de 20 a 600°C a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob uma atmosfera de azoto. A taxa de fluxo de azoto na célula de TGA foi de aproximadamente 50 mL/min. Também se realizou uma linha de base nas mesmas condições de análise com os cadinhos vazios, para eliminar o efeito que o gás exerce nos cadinhos. A calibração do equipamento é realizada através da fusão de 4 padrões (índio, chumbo, alumínio e ouro) a 3 velocidades de aquecimento diferentes (5, 10 e 15 °C/min).

Com esta técnica foram analisadas as amostras recuperadas com percentagens de remoção do pigmento igual ou superior a 80% após o processo de dissolução/precipitação. Também foram analisadas as amostras de HDPE puro, HDPE com pigmento azul e HDPE com pigmento laranja, como meio de comparação para as amostras de HDPE recuperadas.

2.4.3. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica quantitativa que se baseia na diferença de fluxo de calor entre a amostra e um material de referência em função da temperatura e/ou tempo por meio de um calorímetro diferencial, que realiza uma medida exata do calor de transição entre esses materiais [73].

Esta técnica é uma das mais utilizadas para caracterização de polímeros e foi aplicada com o intuito de perceber se ocorreu alteração nas propriedades, tais como, temperatura de fusão (T_f), calor de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (GC) das amostras recuperadas em relação às amostras de referência (HDPE puro, HDPE com pigmento azul e HDPE com pigmento laranja). O ΔH_f consiste na quantidade de energia necessária para transformar um polímero de um estado cristalino ou parcialmente cristalino para um estado completamente amorfo e a percentagem do GC (% GC) pode ser determinado pela Equação 2 [72]:

$$\% GC = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f*}} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

onde ΔH_f é o calor real de fusão da amostra de HDPE testada e o ΔH_{f*} correspondendo ao calor de fusão do HDPE perfeitamente cristalino (com 100% de cristalinidade), o qual admite o valor de 293 J/g [69].

A técnica DSC foi realizada acoplada à técnica de TGA, por isso o equipamento utilizado, as condições de operação e as amostras analisadas coincidem com as mencionadas no tópico 2.4.2.

2.5. Reciclabilidade dos solventes

Para o desenvolvimento de um processo mais sustentável de extração avaliou-se a recuperação e reutilização dos solventes após o processo de dissolução/precipitação para o sistema mais promissor (limoneno/1,2,3-propanotriol na extração do pigmento laranja do HPDE). Os solventes foram recuperados através da diluição em acetato de etilo formando-se duas fases e de seguida recorreu-se a evaporação a pressão reduzida para recuperar o limoneno da fase superior, e foram utilizados novamente na remoção do pigmento, sendo que a

percentagem de solvente, anti-solvente e HDPE recuperados foram determinados pelas Equações 3 – 5. Para este estudo foram efetuados um total de três ciclos (1 ciclo de extração + 2 ciclos de reciclabilidade dos solventes).

$$\% \text{ Recuperação solvente} = \left(\frac{m_{\text{solvente recuperado}}}{m_{\text{solvente inicial}}} \right) \times 100 \quad \text{Eq (3)}$$

$$\% \text{ Recuperação anti – solvente} = \left(\frac{m_{\text{anti-solvente recuperado}}}{m_{\text{anti-solvente inicial}}} \right) \times 100 \quad \text{Eq (4)}$$

$$\% \text{ Recuperação HDPE} = \left(\frac{m_{\text{HDPE recuperado seco}}}{m_{\text{HDPE c/ pigmento}}} \right) \times 100 \quad \text{Eq (5)}$$

3. Discussão de Resultados

3.1. Identificação dos colorantes

Começou-se por analisar as amostras de HDPE coloridas pelo microscópio ótico sob uma ampliação de 10x e um campo de iluminação escurecido para ambas as amostras. Nas imagens microscópicas apresentadas na Figura 12, pode-se observar a existência de partículas/agregados azuis ou laranjas, de acordo com a amostra em questão, dispersos na matriz. Podendo-se assim concluir que para ambas as amostras está-se perante um pigmento, uma vez que, este se encontra disperso na matriz e não dissolvido. Note-se que, apenas os corantes têm a capacidade de se dissolver na matriz polimérica [26], ou seja, estes são solúveis em algum aditivo presente na matriz polimérica ou então no próprio polímero, ao contrário dos pigmentos que são totalmente insolúveis. Para além disso, também se observa que a cor de fundo presente nestas ampliações é constante, por isso cada matriz polimérica possui apenas um único pigmento na sua constituição e permite ainda afirmar que não existe desbotamento da cor, pois se assim fosse a cor de base não seria tão intensa ou simplesmente não existia [62].

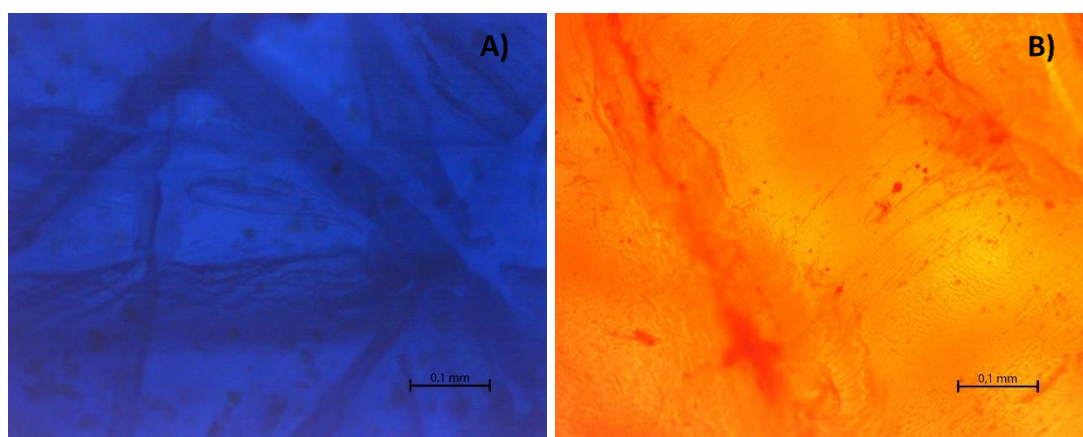


Figura 12 – Representação das imagens microscópicas sob uma ampliação de 10x para (A) HDPE com pigmento azul e (B) HDPE com pigmento laranja.

Depois de se saber que as amostras de HDPE admitem na sua constituição pigmentos para colorir o polímero é necessário determinar a constituição química dos mesmos por forma a perceber se está-se perante a presença de pigmentos orgânicos ou inorgânicos. Para tal, aplicou-se a técnica de TXRF de uma forma qualitativa, ou seja, com o intuito de verificar a possível existência de metais, e consequentemente determinar se os pigmentos presentes nos plásticos em estudo são inorgânicos ou orgânicos. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 10, contudo estes são inconclusivos porque as amostras de plástico analisadas estavam

fora do limite de deteção, podendo levar a conclusões erradas. Tal aconteceu porque as amostras preparadas para análise no TXRF ficaram abaixo do limite de deteção do equipamento, já que não foi possível moer nenhuma das matrizes poliméricas num pó suficientemente fino por forma a se obter suspensões com quantidade de partículas sólidas (HDPE com pigmento azul e HDPE com pigmento laranja) suficiente para análise.

Tabela 10 – Análise qualitativa por TXRF do HDPE puro, HDPE com pigmento azul e de HDPE com pigmento laranja.

Amostra	Compostos
HDPE puro	Hf, Fe
HDPE c/ pigmento azul	Zi, Fe, Cr, Ni, Cu
HDPE c/ pigmento laranja	Fe, Cr, Ni, Zi

Futuramente, para identificação da composição química dos pigmentos serão realizados estudos recorrendo às técnicas de espectroscopia de fluorescência de raio-X por dispersão de energia acoplada a microscopia (μ -EDXRF) e de microscopia raman (μ -Raman). A μ -EDXRF permite determinar a composição elementar dos pigmentos presentes no HDPE *in situ* e verificar se os pigmentos presentes nos plásticos em estudo são orgânicos ou inorgânicos, enquanto a técnica de μ -Raman permite identificar os pigmentos através da comparação dos espectros obtidos com a base de dados (também conhecida como livreria) [62].

Como não foi possível identificar quais os pigmentos possíveis pelo método TXRF, pressupõem-se que a embalagem de HDPE azul será constituída pelo pigmento orgânico azul da família das ftalocianinas (PB15) ou pelo pigmento inorgânico azul denominado por *iron blue* (PB27), enquanto a embalagem de HDPE laranja deverá ser constituída pelo pigmento inorgânico laranja da família dos pigmentos de cádmio, denominado por *cadmium sulfosselenide orange* (PO20). Estas considerações tiveram por base a literatura que indica que estes pigmentos são os mais económicos dentro dos mais usuais em poliolefinas [32,33,66], como já foi mencionado no tópico 1.3.1.

3.2. Pré-tratamento de resíduos plásticos

3.2.1. Extração sólido-líquido (SLE)

Tendo em conta os possíveis pigmentos presentes em cada matriz polimérica, iniciou-se por seleccionar os solventes capazes de solubilizar cada um deles. De acordo a literatura o ácido acético concentrado é capaz de dissolver todos os aditivos presentes no HDPE, sendo por isso

uma boa opção para extrair o PB15 da matriz polimérica [66]. Por sua vez, o PB27 é solúvel nos solventes etanol e ácido oxálico [74]. Já o solvente 1,4-butanodiol, de acordo com a literatura [45], solubiliza pigmentos à base de cádmio, como é o caso do PO20.

Posto isto, procedeu-se à extração dos compostos de interesse utilizando a técnica de extração de SLE com os solventes mais promissores para a extração dos pigmentos em estudo. A temperatura de extração escolhida foi individual para cada solvente, visto que se utilizou para a maioria dos solventes a $T_{\text{ebulição}}$, como foi explicado no tópico 2.3.1. Note que, a intenção era utilizar uma técnica de extração em que não fosse necessário dissolver o polímero para remover o pigmento da matriz plástica. Após as extrações verificou-se que nenhum dos solventes escolhidos (etanol, ácido oxálico, metanol, diclorometano, 1,4-butanodiol, 1,2-butanodiol e ácido acético) foi eficiente tanto para a remoção do pigmento laranja como do pigmento azul das matrizes poliméricas, nas condições de extração utilizadas (ver Tabela 8). Isto pode estar relacionado com o facto de o tamanho das partículas (cerca de 0,5 cm x 0,5 cm) e as temperaturas de extração não terem sido os mais adequados, por exemplo. Relativamente ao tamanho das partículas do soluto (matriz polimérica), deve-se ter em conta que quanto maior o tamanho das mesmas menor a área superficial em relação ao volume do solvente, o que não favorece a interação entre a matriz e o solvente, dificultando a extração dos pigmentos [75], assim pode-se ter utilizado o tamanho de partícula demasiado grande para se ter uma SLE eficiente. Para além disso, a escolha de solventes feita pode não ter sido a mais apropriada para os pigmentos em causa, na medida em que não se tem certeza de quais são os pigmentos que se encontram no plástico em estudo.


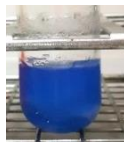










Por fim, tendo em conta os resultados pouco promissores obtidos com a SLE decidiu-se avançar para o método de dissolução/precipitação, uma vez que segundo a literatura este também é um método bastante promissor na extração de aditivos (como os pigmentos) de resíduos plásticos [23,44]. Para além disso, futuramente, seria interessante aplicar técnicas de SLE mais inovadoras, como a MAE ou a UAE, uma vez que a MAE já demonstrou a sua eficácia na extração de corantes azo de PVC e PE [46,47].

3.2.2. Dissolução/precipitação

Para o processo de dissolução/precipitação a escolha dos solventes/anti-solventes foi feita com o objetivo de encontrar solventes alternativos de origem renovável, com alta capacidade para dissolver o HDPE, assim como de precipitá-lo de forma seletiva, por forma a obter um polímero livre de colorante (pigmento) após o processo de pré-tratamento.

Em relação à dissolução do PE tanto de alta densidade como de baixa densidade, o solvente tradicionalmente utilizado para o efeito é o tolueno [37,67,76], sendo que o xileno também já demonstrou ser uma opção viável [39,66,76]. Assim, tendo em conta os resultados obtidos com estes solventes na dissolução de PE, estes foram utilizados neste trabalho como meio de comparação com os solventes alternativos. Por sua vez, os (bio)solventes alternativos selecionados para a dissolução de HDPE foram o ciclohexano e o D-limoneno. A escolha destes solventes foi feita a partir de um programa de simulação de solubilidade baseado no método tridimensional de Hansen [78], onde se escolheu os solventes que apresentavam os 3 parâmetros de solubilidade mais similares aos do HDPE. Por sua vez, as condições de dissolução para cada um dos solventes foi diferente, sendo que na maioria dos solventes optou-se por fazer o processo de dissolução à $T_{\text{ebulição}}$ dos solventes, como foi explicado no tópico 2.3.2. Em alguns casos utilizou-se tempos de extração elevados, por forma a garantir que o tempo não era o fator limitativo para a dissolução dos plásticos. Uma vez que, o controlo cinético da dissolução é um dos fatores com mais impacto no processo de dissolução, sendo mais relevante para as macromoléculas, como o HDPE, do que para os solutos de baixo peso molecular (onde a mistura é mais fácil e a difusão molecular mais rápida) [79]. Na Tabela 11 encontra-se um resumo das condições de operação e dos resultados obtidos para a dissolução do HDPE para os diferentes solventes em estudo.

Tabela 11 – Resumo fotográfico dos resultados obtidos após o processo de dissolução das matrizes plásticas azul e laranja, utilizando diferentes (bio)solventes. As condições de dissolução fixas foram a $R_{s/L}$ de 0,02 e uma rotação de 700 rpm.

Solvente	Resultado	
	Pigmento Azul	Pigmento Laranja
Tolueno (T = 110°C; t = 30 min) 		
D-limoneno (T = 140°C; t = 30 min) 		
Xileno (T = 140°C; t = 30 min) 		
Ciclohexano (T = 80°C; t = 420 min) 		

Pela Tabela 11 pode-se observar que não ocorreu a dissolução das matrizes poliméricas com o solvente ciclohexano, pelo que os cicloalcanos não parecem ser boas opções para a dissolução de HDPE. Por outro lado, para o plástico de cor laranja com o ciclohexano, verificou-se a separação de uma película exterior, sendo que não se tem certeza da composição da mesma, na medida em que pela TGA e DSC deste plástico não se observou mais nenhum pico característico para além do HDPE puro, como será mostrado mais adiante no capítulo 3.3. Para além disso, também se verificou que não houve inchaço da matriz polimérica com a utilização deste solvente, o que revela que este não conseguiu penetrar a matriz polimérica.

Por outro lado, os solventes tolueno, xileno e limoneno foram capazes de dissolver a matriz polimérica em estudo. Assim, os hidrocarbonetos aromáticos (tolueno e xileno) demonstraram ter capacidade para dissolver o HDPE, o que seria esperado tendo em conta os resultados já conhecidos pela literatura [66,67,77]. Por outro lado, o limoneno apesar de não ter aromaticidade, também mostrou a capacidade para dissolver o HDPE, o que seria de esperar tendo em conta vários estudos que demonstram que este bio-solvente tem um grande potencial para vir a substituir o tolueno em alguns processos [80].

Além disso, há ainda a referir que a previsão do programa de simulação de solubilidade baseado no método tridimensional de Hansen conseguiu prever corretamente o resultado obtido com o limoneno na dissolução do HDPE já para o ciclohexano o programa não se mostrou tão eficaz. Mais concretamente, o polímero dissolve-se num solvente se os parâmetros de solubilidade tais como: dispersão, polaridade, pontes de hidrogénio, entre outros, do solvente e do polímero forem muito semelhantes - "*like dissolves like*" (igual dissolve igual) [81]. Para além disso, verificando os valores relativos de polaridade do ciclohexano (0,006), xileno (0,074) e tolueno (0,099) [82], o ciclohexano apresenta menor polaridade comparativamente aos solventes xileno e tolueno, ou seja, os solventes com polaridades médias apresentam uma melhor capacidade para dissolver o HDPE. Em resumo, existem vários fatores que afetam a solubilidade dos compostos, e por norma os programas de simulação tem apenas alguns destes fatores em conta, desta forma é possível que os resultados previstos nem sempre estejam de acordo com os obtidos experimentalmente, de qualquer das formas a utilização destes programas é bastante vantajosa na medida em que permitem reduzir o número de escolhas de solventes a testar no laboratório.

Há ainda a referir que quando se usou o tolueno e o limoneno como solventes para a dissolução de HDPE não se observaram quaisquer alterações visíveis a nível da coloração do plástico após a dissolução, enquanto no caso do xileno observou-se uma alteração de cor do plástico azul, em que a solução final ficou com uma tonalidade roxa/violeta. Tal facto pode estar relacionado com a alteração da estrutura do pigmento presente no plástico quando dissolvido




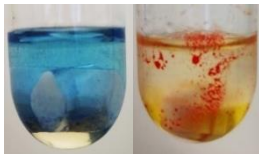
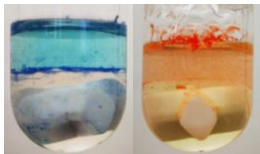
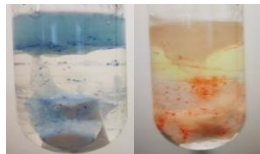
em xileno, uma vez que os pigmentos inorgânicos são formados por uma rede hospedeira, na qual se integra o componente cromóforo (normalmente um catião de metal de transição) e componentes modificadores que estabilizam, conferem ou reafirmam as propriedades pigmentantes [31], sendo que se estes sofrerem alguma alteração verifica-se uma mudança de cor. Note-se que esta explicação apenas é válida se estivermos perante a presença de um pigmento inorgânico para o plástico azul.

Tendo em conta os resultados obtidos, o limoneno foi selecionado como solvente alternativo para a dissolução de plástico visto que, este é um solvente de origem renovável, sendo considerado um bio-solvente e apresenta uma baixa toxicidade [53,60] em comparação com outros solventes, como por exemplo o tolueno. Para além disso, também se utilizou o tolueno como meio de comparação, uma vez que, este é um solvente orgânico tradicionalmente utilizado neste tipo de processo [67]. Note-se que antes de se passar a fase de precipitação estudou-se a capacidade de dissolução do limoneno às condições do tolueno ($T = 110^{\circ}\text{C}$, 700 rpm durante 30 min), uma vez que, como o tolueno será o solvente tradicional utilizado como meio de comparação, será mais vantajoso aplicar as mesmas condições de operação para ambos os solventes. Os resultados mostraram que a capacidade de dissolução do limoneno às condições de operação do tolueno foi mantida.

Como anti-solvente para precipitar seletivamente o HDPE foi utilizada uma vasta gama de álcoois desde mono-, di- e tri-álcoois (20 no total). Para além do número de grupos hidroxilo (grupo OH) presentes no álcool, também se fez variar o tamanho da cadeia alquílica, desde 1 a 6 carbonos, assim como a posição dos grupos OH, por forma a perceber o efeito da estrutura química do anti-solvente na percentagem de remoção do pigmento do HDPE. Os álcoois foram escolhidos como anti-solventes tendo em conta fatores ambientais e económicos, já que na sua maioria estes derivam de fontes renováveis e apresentam toxicidades mais baixas que os solventes orgânicos voláteis [53,56–59]. Por outro lado, a escolha dos álcoois como anti-solventes também está relacionada com o facto de Treacy *et al.* [37] e Hummel *et al.* [66] terem demonstrando que o 2-propanol e o metanol, respetivamente, são anti-solventes eficientes para a precipitação de LDPE, aumentando assim a probabilidade de os álcoois serem uma boa opção como anti-solventes para o HDPE. Mais concretamente, pretendeu-se que com a adição do álcool (anti-solvente), a solubilidade do HDPE na solução diminuísse gradualmente e, conseqüentemente, a interação das ligações entre o solvente e o HDPE enfraquecessem, enquanto, a interação entre as cadeias de HDPE tornavam-se mais fortes, provocando-se assim a precipitação do polímero. A fim de maximizar o rendimento do polímero precipitado foram estudadas três proporções de solvente:anti-solvente, ou seja, 1:residual, 1:1 e 1:3. A precipitação do polímero começou a ser visível a partir da proporção 1:1, sendo que a proporção 1:3 foi a

melhor para ambos os solventes em estudo, como se pode ver pela Tabela 12, onde se utilizou o etanodiol como anti-solvente. Note-se que os resultados obtidos para os restantes anti-solventes em estudo foram em tudo semelhantes aos mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados visuais obtidos após o processo de precipitação do polímero para as três proporções solvente:anti-solvente (1:residual, 1:1 e 1:3) em estudo, utilizando etanodiol como anti-solvente.

Solvente	Proporção					
	1:Residual		1:1		1:3	
Tolueno						
Limoneno						

Após a precipitação do polímero através da adição dos diferentes anti-solventes na proporção 1:3 (solvente:anti-solvente) obteve-se 3 tipos de amostras de acordo com a quantidade de pigmento visível junto com o polímero precipitado (Figura 13). Os piores resultados no processo de precipitação correspondem na sua maioria à utilização de mono-álcoois e de alguns di-álcoois (1,2-butanodiol, 1,2-pentanodiol e 1,2-hexanodiol) como anti-solventes. Já para os restantes di- e tri-álcoois conseguiu-se obter uma separação mais seletiva do pigmento do polímero. Salientando-se que para algumas amostras se observou resultados bastante positivos, destacando-se principalmente as amostras obtidas com plástico de cor laranja, pelo menos macroscopicamente, observou-se uma separação total do pigmento do plástico. Para além disso, pode-se ainda afirmar que os resultados visualmente obtidos são mais promissores para quando se usa o limoneno como solvente de dissolução do quando se usa o tolueno.

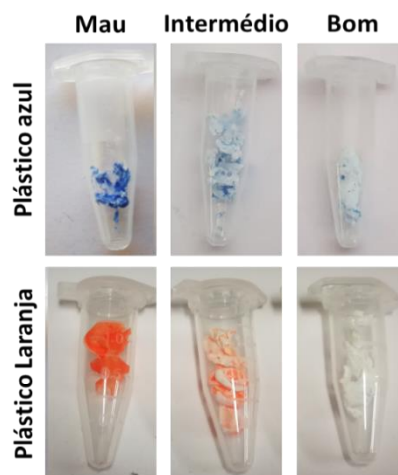


Figura 13 – Resultados gerais obtidos após o processo de precipitação das matrizes plásticas em estudo.

Os resultados obtidos foram divididos em 3 níveis de remoção dos pigmentos: Mau < 20%;

Intermédio entre 20 a 80% e Bom > 80%.

Posto isto, analisou-se os plásticos recuperados por FT-Raman por forma a determinar a percentagem do pigmento removido dos plásticos, após o pré-tratamento de dissolução/precipitação, de forma rigorosa. Os resultados obtidos da percentagem de pigmento removido para cada conjunto solvente/anti-solvente estão indicados na Figura 14 e na Tabela B.1 no Apêndice B.1 De uma forma geral, os resultados obtidos vêm confirmar o observado, isto é, mostram que a remoção dos pigmentos dos plásticos em estudo foi mais eficiente quando se utilizou o limoneno (Figura 14B) como solvente para a dissolução dos plásticos, do que quando se usou o tolueno (Figura 14A), visto que, se pode ver que um maior número de álcoois conseguiu remover parcialmente e/ou totalmente os pigmentos presentes para as amostras dissolvidas em limoneno, ao contrário do tolueno. Para além disso, quando as amostras foram dissolvidas em tolueno só se conseguiu remover o pigmento do plástico laranja em que os melhores resultados foram obtidos com os tri-álcoois (1,2,3-propanotriol e 1,2,4-butanotriol) como anti-solventes, conseguindo-se remover 100% do pigmento. Por outro lado, quando se usou limoneno para a dissolução dos plásticos foi possível extrair ambos os pigmentos, sendo que novamente os tri-álcoois (1,2,3-propanotriol e 1,2,4-butanotriol) foram os anti-solventes mais promissores conseguindo-se remover até 94% do pigmento azul e 100% do pigmento laranja.

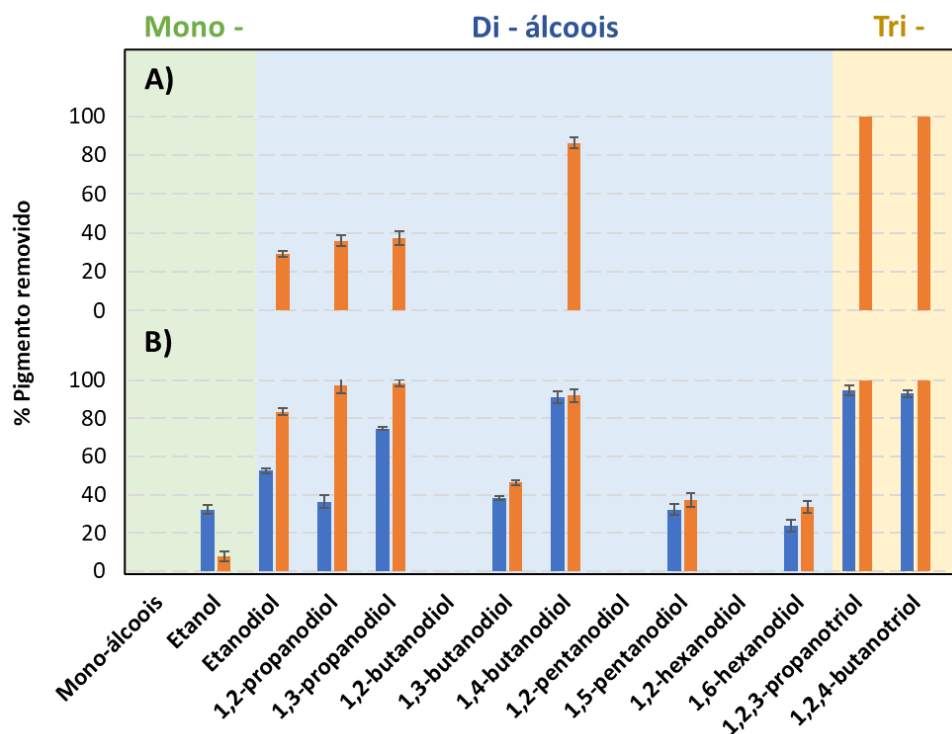
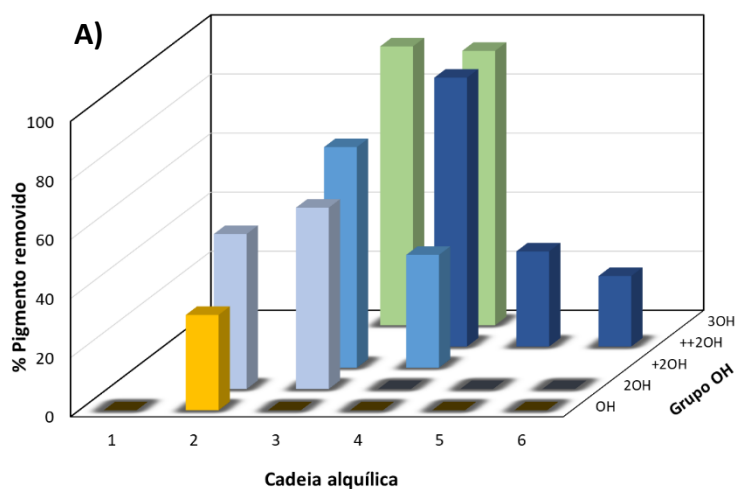


Figura 14 – Valores percentuais do pigmento removido para o (■) HDPE com pigmento azul e para o (■) HDPE com pigmento laranja. Matriz polimérica dissolvida em (A) tolueno ou em (B) limoneno, utilizando uma proporção de 1:3 de solvente:anti-solvente.

Posto isto, fez-se uma análise mais aprofundada sobre a influência da estrutura química do álcool (anti-solvente), na percentagem de remoção do pigmento do HDPE utilizando limoneno como solvente, uma vez que este conjunto de dados mostrou ser o mais promissor, Figura 15 e no Apêndice B.1 (Tabelas B.2 e B.3).



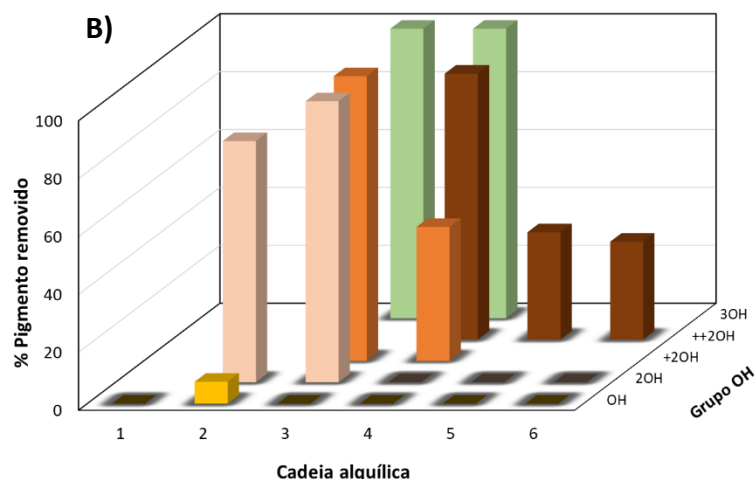


Figura 15 – Influência da estrutura química do anti-solvente (álcool) na percentagem de remoção do (A) pigmento azul e do (B) pigmento laranja de HDPE utilizando limoneno como solvente.

(■) mono-álcoois, (■, ■) di-álcoois com grupos OH mais próximos, (■, ■) di-álcoois com grupos OH com afastamento intermédio, (■, ■) di-álcoois com grupos OH mais afastados e (■) tri-álcoois.

Pela Figura 15 observa-se que para ambos os pigmentos o aumento da quantidade de grupos OH no álcool (mono-, di-, tri-álcoois), ou seja, o aumento da polaridade, favoreceu a sua remoção. Por sua vez, o aumento da cadeia alquílica (1 carbono a 6 carbonos), isto é, o acréscimo de carbonos à cadeia principal do álcool, até uma cadeia alquílica de 4 carbonos, levou a um aumento da percentagem de remoção dos pigmentos, sendo mais visível para os di-álcoois (Figura 15). Por outro lado, para os álcoois com uma cadeia alquílica superior a 4 carbonos (isto é, pentanodiol e hexanodiol) observou-se uma diminuição da percentagem de pigmento removido, na medida em que o aumento excessivo da cadeia, diminui a polaridade da molécula tornando-a ligeiramente mais apolar, e contrariando assim o efeito de polaridade aplicado pelo aumento de grupos OH (Figura 15). Assim, é necessário haver um equilíbrio entre a quantidade de grupos OH e a quantidade de carbonos da cadeia alquílica presentes no álcool, sendo que a melhor combinação, tendo em conta os resultados obtidos foi: 3 grupos OH e cadeias alquílicas com 3 a 4 carbonos (1,2,3-propanotriol e 1,2,4-butanotriol), onde se obteve percentagens de remoção de até 94% para o pigmento azul e de 100% para o pigmento laranja.

Por sua vez, também se estudou o efeito do afastamento dos grupos OH ao longo da cadeia alquílica para os dióis, sendo que na Figura 15 está dividido em 3 tipos: i) 2OH representa os dióis com grupos OH próximos; ii) +2OH representa os dióis com grupos OH com afastamento intermédio e iii) ++2OH representa os dióis com grupos OH mais afastados. Verificando os resultados obtidos para os 3 tipos de butanodíóis (1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol e 1,4-butanodiol) utilizados é possível ver que com o aumento do afastamento das ligações OH ao

longo da cadeia alquílica a percentagem de pigmento removido aumentou dos 0% - 38% - 91% para o pigmento azul e dos 0% - 46% - 92% para o pigmento laranja, respetivamente. Já com o propanodiol, pentanodiol e hexanodiol que apenas foi estudado o álcool com grupos OH mais próximos e com grupos OH mais afastados também é perceptível esse aumento de remoção dos pigmentos com o afastamento dos grupos OH.

Em resumo, para além de ser necessário haver um equilíbrio entre a quantidade de grupos OH e a quantidade de carbonos da cadeia alquílica, é notável que o afastamento dos grupos OH também é um aspeto importante a ter em consideração para se obter uma precipitação seletiva do HDPE, ou seja, conseguir remover uma percentagem elevada dos pigmentos em estudo.

3.3. Caracterização química do polímero antes e após o pré-tratamento

3.3.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica pretende identificar a estrutura química das amostras, por isso iniciou-se por perceber qual a constituição das amostras de referência (HDPE puro, HDPE com pigmento azul e HDPE com pigmento laranja). A Figura 16 mostra os espectros dessas amostras com as suas bandas de absorção características assinaladas. Na Figura 16 vê-se um corte de $2500 - 2200 \text{ cm}^{-1}$, pois nesse intervalo encontra-se a banda do CO_2 ($2359 - 2343 \text{ cm}^{-1}$) [83] que é sempre lida pelo aparelho por defeito. Como esta não tem qualquer interesse para a análise que se pretende efetuar foi oculta de todos os espectros FT-IR apresentados neste estudo. À semelhança dos espectros obtidos por FT-Raman estes também foram normalizados.

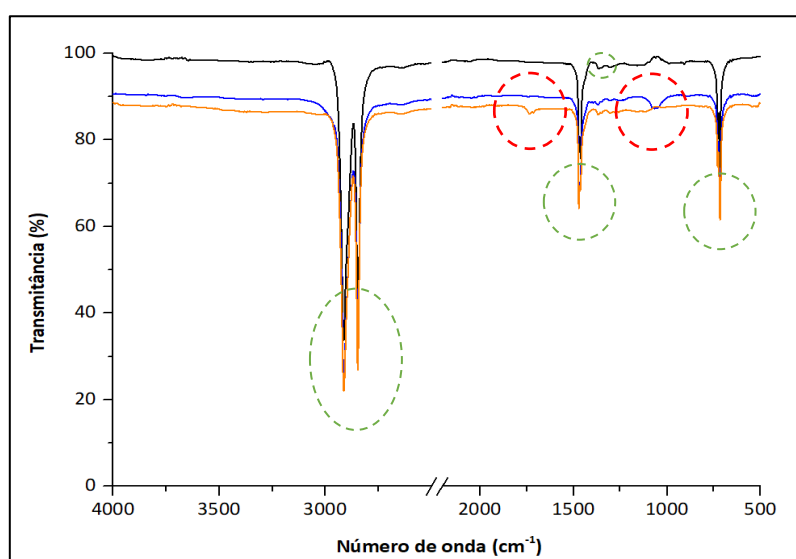


Figura 16 – Espectros vibracionais obtidos por FT-IR, onde (—) HDPE puro, (—) HDPE com pigmento azul e (—) HDPE com pigmento laranja.

Conforme pode ser visto na Figura 16, o HDPE puro tem uma longa cadeia de ligações CH₂. As suas bandas características estão assinaladas a verde e correspondem às seguintes:

- Duas bandas de absorção alifática na região de alongação da ligação C – H a 2912 e 2847 cm⁻¹, pois representa o alongação assimétrico e simétrico, respetivamente, do grupo. A banda assimétrica gera um momento de dipolo maior e é de maior intensidade em relação ao modo simétrico.
- Banda de absorção de dobramento a 1463 cm⁻¹ característica do grupo metileno (CH₂).
- Banda de absorção de dobramento a 1375 cm⁻¹ proveniente do grupo metilo (CH₃). Normalmente esta banda é separada em dois picos de intensidades muito próximas por forma a representar o modo simétrico e assimétrico.
- Banda de absorção de cadeia longa a 720 cm⁻¹ característica do grupo CH₂ para n ≥ 4 (associada ao movimento de *rocking*).

Estes resultados são consistentes com picos relatados anteriormente de HDPE puro [66,84,85]. Para as amostras de HDPE com pigmento azul e pigmento laranja pode-se observar que todas as bandas foram idênticas às do HDPE puro, apenas com o acréscimo de uma nova banda de absorção em cada amostra que deve corresponder ao pigmento presente nas mesmas. Assinalado a vermelho tem-se uma banda a 1061 cm⁻¹ que representa possivelmente o pigmento azul, e para o pigmento laranja a banda encontra-se a 1734 cm⁻¹. Relativamente à intensidade destas bandas em comparação às bandas características do HDPE são bastante menores, pois a quantidade de pigmento disperso na matriz polimérica é praticamente residual comparativamente à quantidade do polímero HDPE [25].

Após se verificar quais os compostos que constituem as amostras pigmentadas e que estas não admitem quaisquer alterações em relação à amostra pura, procedeu-se à caracterização por FT-IR das amostras recuperadas após o pré-tratamento de dissolução/precipitação com o intuito de identificar possíveis alterações estruturais nas mesmas. Os espectros normalizados destas estão representados na Figura 17 agrupados por solvente para cada pigmento em estudo. Foi representado um espectro de um mono-álcool (metanol), um diol (1,4-butanodiol) e um triol (1,2,3-propanotriol) para representar cada tipo de álcool e representou-se também todos os espectros que apresentaram alterações relevantes. Contudo, os espectros de todas as amostras recuperadas encontram-se disponíveis em Apêndice B.2 (Figuras B.1 – B.4). Para além disso, no nas Tabelas B.4 – B.7 no Apêndice B.2 fez-se um resumo das bandas características presentes em cada uma das amostras recuperadas após o pré-tratamento para o plástico azul e para o

plástico laranja de cada solvente/anti-solvente estudados, para uma interpretação mais fácil do aparecimento ou não das bandas de interesse.

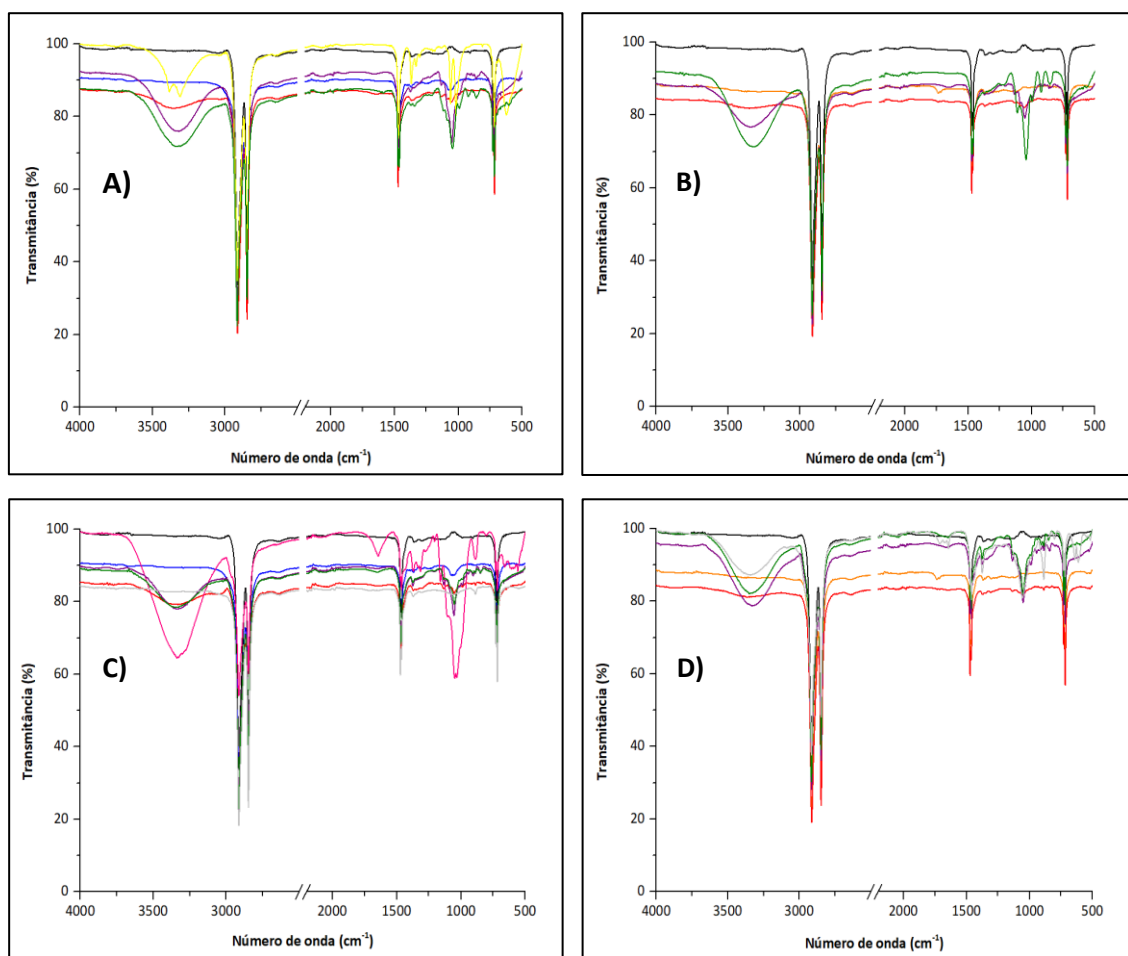


Figura 17 – Espectros vibracionais obtidos por FT-IR das amostras recuperadas com o (A) solvente tolueno para HDPE azul, (B) solvente tolueno para HDPE laranja, (C) solvente limoneno para HDPE azul e (D) solvente limoneno para HDPE laranja, onde (—) HDPE puro, (—) HDPE com pigmento azul, (—) HDPE com pigmento laranja, (—) HDPE com metanol, (—) HDPE com 1,4-butanodiol, (—) HDPE com 1,2,3-propanotriol, (—) HDPE com 1,6-hexanodiol, (—) HDPE com etanodiol, (—) HDPE com 1,2-propanodiol e (—) HDPE com 1,2,4-butanotriol.

Pela Figura 17 e as Figuras em Apêndice B.2 (Figuras B.1B e B.1C, B.2 – B.4) pode-se observar que todas as amostras apresentam uma banda larga de absorção de alongação no intervalo de $3400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ característica do grupo O–H e associada à formação de ligações de hidrogénio. Depois tem-se a banda de alongação de $1260 \text{ a } 1000 \text{ cm}^{-1}$ característica do grupo C–O. A posição desta banda define a estrutura primária (1050 cm^{-1}), secundária (1100 cm^{-1}) ou terciária (1150 cm^{-1}) de um álcool. Estas bandas encontram-se na presença de álcoois puros, indicando que os álcoois utilizados no processo de dissolução/precipitação como anti-solvente não foram

totalmente removidos das amostras recuperadas, sendo que intensidade destas bandas varia de acordo com a quantidade de anti-solvente (álcool) presente na matriz polimérica. Contudo, estes não alteraram a estrutura química do polímero porque, caso contrário teria surgido um pico agudo entre $3650 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ característico do grupo OH “livre” que surge com a diluição do álcool noutro composto, diminuindo a banda larga de alongação da ligação O–H ($3400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$), logo pode-se afirmar que o álcool apenas se encontra retido na matriz polimérica das amostras recuperadas [66,85]. Nas Figuras 17A, 17C, 17D e nas indicadas em Apêndice B.2 (Figuras B.1B, B.2B, B.3B, B.4B e B.4C) também se pode observar o aumento da banda de absorção de dobramento a 1375 cm^{-1} proveniente do grupo CH_3 , este aumento pode dever-se à presença do álcool na matriz polimérica uma vez que este também possui estas ligações.

Por último pode-se também observar pelas Figuras 17A e 17C que não é possível identificar a banda de absorção do pigmento azul a 1061 cm^{-1} , mesmo que ainda exista pigmento presente na matriz, pois a banda de alongação característica do grupo C–O ($1260 \text{ a } 1000 \text{ cm}^{-1}$), uma das bandas características do álcool (anti-solvente retido na matriz) é absorvida na mesma região e como admite maior intensidade, sobrepõem-se à banda do pigmento azul (1061 cm^{-1}). Isto pode também ser explicado pelo facto da região de 1450 cm^{-1} a 400 cm^{-1} ser considerada por norma a região de “impressão digital”, onde é mais difícil individualizar os picos correspondentes a vibrações específicas [84]. Já para as Figuras 17B e 17D (correspondentes a amostras recuperadas de HDPE com pigmento laranja), não existe sobreposição de outras bandas com a banda característica do pigmento laranja (1734 cm^{-1}), sendo por isso possível verificar se o pigmento está ou não presente na matriz polimérica.

3.3.2. Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA foram determinadas para as amostras recuperadas com mais de 80% de pigmento removido, e comparadas em relação às amostras de referência (HDPE puro, HDPE com pigmento azul e HDPE com pigmento laranja), por forma a avaliar o efeito do pré-tratamento nas propriedades térmicas do polímero, mais concretamente, na temperatura de degradação. Os dados foram agrupados de acordo com o pigmento em estudo para cada solvente de dissolução e representados na Figura 18. Os respetivos valores da temperatura de degradação inicial (T_{onset}) e da temperatura da taxa máxima de degradação (T_{max}) encontram-se resumidos na Tabela B.8 (Apêndice B.2). Note-se que a T_{onset} consiste na temperatura na qual 1% de peso foi perdido.

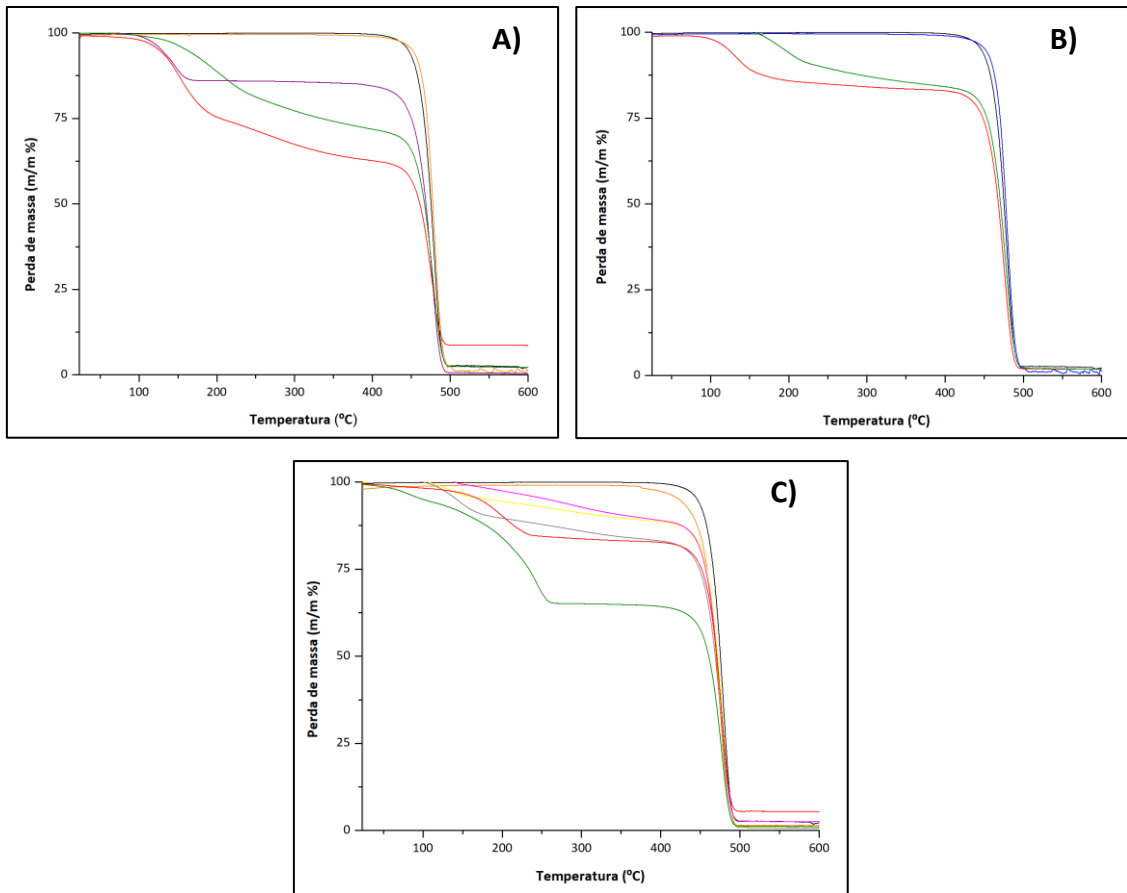


Figura 18 – Curvas de TGA das amostras recuperadas com (A) solvente tolueno com pigmento laranja, (B) solvente limoneno com pigmento azul e (C) solvente limoneno com pigmento laranja, onde (—) HDPE puro, (—) HDPE com pigmento azul, (—) HDPE com pigmento laranja, (—) HDPE com etanodiol, (—) HDPE com 1,2-propanodiol, (—) HDPE com 1,3-propanodiol, (—) HDPE com 1,4-butanodiol, (—) HDPE com 1,2,3-propanotriol e (—) HDPE com 1,2,4-butanotriol.

Os resultados das curvas termogravimétricas (Figura 18) mostram que todas as amostras, incluindo as amostras de HDPE recuperadas, são curvas de diminuição, ou seja, sofreram perda de massa. Contudo as amostras de referência (HDPE puro, HDPE com pigmento azul e HDPE com pigmento laranja) são degradadas num processo de uma única etapa entre a temperatura ambiente e os 600°C, já as amostras recuperadas apresentam 2 etapas de degradação no mesmo intervalo de temperatura.

A primeira etapa de degradação observada nas amostras recuperadas é referente à degradação térmica do álcool (anti-solvente) que ficou retido na matriz do HDPE após o processo de dissolução/precipitação como explicado tópico 3.3.1. Por exemplo, a temperatura da taxa máxima de degradação (T_{max}) do 1,2,3-propanotriol corresponde à faixa de temperatura 127 – 255°C [86,87] e os valores obtidos nas amostras recuperadas que utilizaram este anti-solvente são próximos do referido nos estudos (132,0 a 206,4°C). Contudo, os valores obtidos variam um

pouco dentro do mesmo anti-solvente, por isso, futuramente seria necessário repetir os ensaios para despistar a presença de algum erro associado.

Por sua vez, a segunda etapa de degradação corresponde à degradação do HDPE. Segundo os resultados obtidos os valores de temperatura de degradação para o HDPE com pigmento azul ($T_{\text{onset}} = 451,9^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{max}} = 479,4^{\circ}\text{C}$) e para o HDPE com pigmento laranja ($T_{\text{onset}} = 447,0^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{max}} = 475,0^{\circ}\text{C}$) diferem um pouco dos valores para o HDPE puro ($T_{\text{onset}} = 454,0^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{max}} = 479,1^{\circ}\text{C}$). Estas diferenças nos valores das temperaturas de degradação podem estar relacionadas com a presença de aditivos nos plásticos, os quais podem ter alterado ligeiramente a estrutura do polímero e conseqüentemente os seus valores de temperatura de degradação. Por isso, utilizou-se os valores de temperatura de degradação do HDPE com pigmento azul e com pigmento laranja como referência para as respectivas amostras recuperadas. Os valores obtidos de T_{max} das amostras recuperadas de ambos os plásticos em estudo (amostras recuperadas do HDPE com pigmento azul: $475,4 - 476,6^{\circ}\text{C}$, amostras recuperadas do HDPE com pigmento laranja: $475,1 - 477,3^{\circ}\text{C}$) foram semelhantes aos valores de referência ($479,4^{\circ}\text{C}$ e $475,0^{\circ}\text{C}$ para o HDPE com pigmento azul e com pigmento laranja, respetivamente). Relativamente aos valores de início de temperatura de degradação (T_{onset}) das amostras recuperadas, estes são também bastante idênticos (admitindo uma variação de aproximadamente $\pm 2^{\circ}\text{C}$) aos valores obtidos para o HDPE com pigmento azul ($460,9^{\circ}\text{C}$) e com pigmento laranja ($447,0^{\circ}\text{C}$). Comprovando-se assim as conclusões retiradas por FT-IR (tópico 3.3.1), onde se indica que o álcool apenas está retido na matriz polimérica, pois caso o álcool tivesse alterado significativamente a estrutura química do HDPE os valores de T_{max} e T_{onset} das amostras recuperadas tinham-se deslocado de forma mais significativa em relação aos valores de referência, o que não aconteceu. Em conclusão, os resultados obtidos sugerem que as propriedades térmicas, neste caso temperatura de degradação, das amostras de HDPE recuperadas após o processo de dissolução/precipitação não sofreram alterações significativas em relação ao HDPE de origem.

3.3.3. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

O DSC foi realizado para estudar o comportamento de fusão e cristalinidade das amostras de HDPE recuperadas com pelo menos 80% de pigmento removido em relação às amostras de referência (HDPE puro, HDPE com pigmento azul e HDPE com pigmento laranja). As curvas obtidas foram agrupadas de acordo com o pigmento em estudo para cada solvente e representadas na Figura 19. É de notar que o ciclo que arrefecimento não foi apresentado, uma vez que, as análises de DSC foram realizadas juntamente com as análises de TGA.

O HDPE é um polímero tipicamente cristalino, por isso admite um comportamento óbvio de transição vítrea e de fusão, podendo-se ver pela Figura 19 que o ponto de fusão de todas as amostras foi um processo endotérmico. A temperatura de fusão (T_f) das amostras recuperadas permaneceu quase inalterada em relação ao HDPE puro (140,1°C), ao HDPE com pigmento azul (140,0°C) e ao HDPE com pigmento laranja (138,9°C), variando apenas até 4,5%, o que não indica uma variação significativa pois o T_f do HDPE pode variar dos 130 a 140°C. Os dados da temperatura de fusão (T_f), calor de fusão (ΔH_f) e o grau de cristalinidade (GC) obtidos para o HDPE puro, HDPE com pigmento azul, HDPE com pigmento laranja e para as amostras recuperadas encontram-se resumidos na Tabela 13.

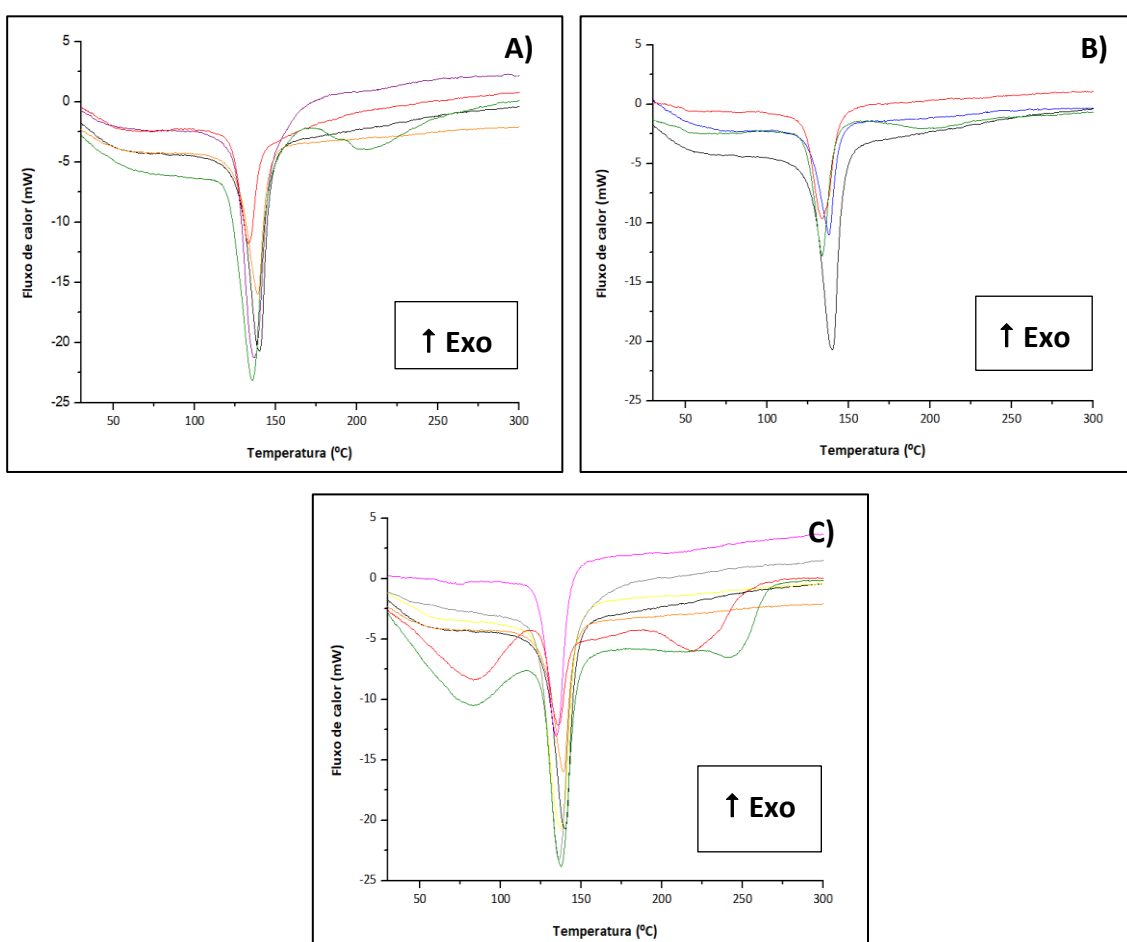


Figura 19 – Representação gráfica das curvas de DSC das amostras recuperadas com (A) solvente tolueno com pigmento laranja, (B) solvente limoneno com pigmento azul e (C) solvente limoneno com pigmento laranja, onde (—) HDPE puro, (—) HDPE com pigmento azul, (—) HDPE com pigmento laranja, (—) HDPE com etanodiol, (—) HDPE com 1,2-propanodiol, (—) HDPE com 1,3-propanodiol, (—) HDPE com 1,4-butanodiol, (—) HDPE com 1,2,3-propanotriol e (—) HDPE com 1,2,4-butanotriol.

O grau de cristalinidade foi calculado conforme a Equação 2 do tópico 2.4.3 e pode-se observar pelos valores da Tabela 13 que o HDPE puro, HDPE com pigmento azul e o HDPE com pigmento laranja possuem um grau de cristalinidade de 85,2%, 85,1% e 75,5%, respetivamente. As amostras de HDPE recuperadas variam admitindo valores superiores ou inferiores aos de referência (66,4 - 94,4%), sendo que a diminuição de cristalinidade ocorrida foi de no máximo de 12%. Esta variação de cristalinidade pode ser justificada pelo facto de esta ser um fenómeno cinético [11]. Mais concretamente, após o processo de dissolução do HDPE a uma temperatura de 110°C induziu-se a sua precipitação a partir da adição de um anti-solvente frio. Contudo, as cadeias poliméricas desordenadas (amorfas) necessitam de tempo para se organizar em regiões ordenadas (cristalinas), mas neste caso pode-se ter provocado um arrefecimento demasiado repentino e as cadeias não terem tido tempo suficiente para se reorganizar, afetando assim o fenómeno de cristalização das amostras de HDPE recuperadas [11]. Em ensaios futuros pode-se testar pré-aquecer o anti-solvente antes de adicioná-lo, para verificar se a diminuição da diferença de temperatura entre a solução e o anti-solvente favorece o processo de cristalização. Para além disso, esta variação de cristalinidade pode estar associada à plastificação do HDPE, devido à presença de quantidades residuais de anti-solvente (álcool) retido na matriz do polímero [72].

Tabela 13 – Valores obtidos da temperatura de fusão (T_f), calor de fusão (ΔH_f) e o grau de cristalinidade (GC) para o HDPE puro, HDPE com pigmento azul, HDPE com pigmento laranja e para as amostras recuperadas com pelo menos 80% de remoção do pigmento.

Amostra	Tolueno			Limoneno			Limoneno		
	(pigmento laranja)			(pigmento azul)			(pigmento laranja)		
	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	GC (%)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	GC (%)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	GC (%)
HDPE puro	140,1	249,5	85,2	140,1	249,5	85,2	140,1	249,5	85,2
HDPE azul	---	---	---	140,0	249,4	85,1	---	---	---
HDPE laranja	138,9	221,1	75,5	---	---	---	138,9	221,1	75,5
HDPE c/ Etanodiol	---	---	---	---	---	---	137,1	226,6	77,3
HDPE c/ 1,2-propanodiol	---	---	---	---	---	---	134,2	213,9	73,0
HDPE c/ 1,3-propanodiol	---	---	---	---	---	---	135,9	267,6	91,3
HDPE c/ 1,4-butanodiol	136,9	215,2	73,4	---	---	---	---	---	---
HDPE c/ 1,2,3-propanotriol	133,3	260,7	89,0	133,7	276,6	94,4	135,8	212,2	72,4
HDPE c/ 1,2,4-butanotriol	135,4	194,5	66,4	133,6	220,6	75,3	137,2	249,7	85,2

3.4. Reciclabilidade dos solventes

Após a identificação do conjunto de solvente/anti-solvente mais promissores para a remoção dos pigmentos presentes no HDPE, foi estudada a reciclabilidade do conjunto de solventes com o objetivo de maximizar a relação entre o custo, a eficácia e a sustentabilidade do processo. O sistema escolhido foi um dos mais promissores para o efeito o limoneno/1,2,3-propanotriol para remover o pigmento laranja do HDPE. Esta escolha teve por base o custo do anti-solvente, na medida em que 1,2,3-propanotriol (glicerol) é um dos principais subprodutos da indústria do biodiesel [55], sendo por isso bastante barato quando comparado a outros álcoois como por exemplo o 1,2,4-butanotriol [88,89].

Mais concretamente, realizaram-se três ciclos sucessivos de dissolução/precipitação com o mesmo sistema de solvente/anti-solvente (limoneno/1,2,3-propanotriol) sob as mesmas condições ($T = 110^{\circ}\text{C}$, $R_{s/L} = 0,02$, 700 rpm e 30 min), mas utilizando nova amostra de HDPE com pigmento laranja a cada repetição. No fim de cada ciclo o HDPE recuperado foi coletado, o pigmento foi filtrado a vácuo e na mistura de solvente/anti-solvente recuperada após o ciclo de dissolução de precipitação foram adicionados 7 mL de acetato de etilo, uma vez que o 1,2,3-propanodiol não é miscível neste solvente, mas o limoneno é, formando-se assim um sistema líquido-líquido de duas fases. A fase inferior era composta por 1,2,3-propanotriol enquanto a fase superior por limoneno e acetato de etilo. Após a separação das fases, a fase inferior foi reutilizada diretamente, enquanto a fase superior foi ao evaporador a pressão reduzida para se remover o acetato de etilo através da evaporação e recuperar o limoneno para voltar a reutilizá-lo no processo de pré-tratamento. Foram efetuados um total de 3 ciclos, isto é, um primeiro ciclo de extração e mais dois ciclos onde se reutilizaram os solventes recuperados do ciclo anterior. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 20 e em Apêndice B.3 (Tabela B.9).

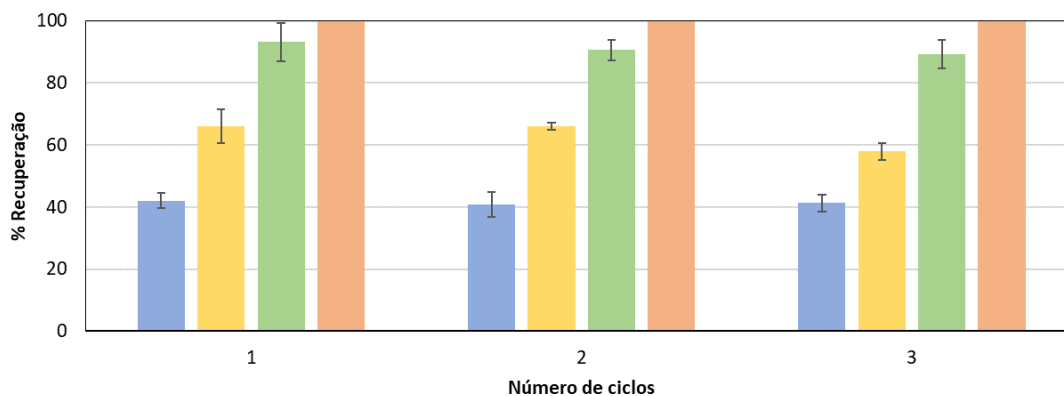


Figura 20 – Representação gráfica da percentagem de recuperação do (■) solvente limoneno, (■) anti-solvente 1,2,3-propanotriol (■) HDPE e do (■) pigmento removido das amostras de HDPE recuperadas para cada ciclo de reciclabilidade, utilizando as condições de dissolução/precipitação:

$$T = 110^{\circ}\text{C} \text{ e } R_{S/L} = 0,02.$$

Pela Figura 20 pode-se observar que foi possível recuperar maior quantidade de anti-solvente 1,2,3-propanotriol (cerca de 60% (m/m)) do que do solvente limoneno (cerca de 40% (m/m)) para os 3 ciclos, sendo que os valores de recuperação dos solventes se mantiveram aproximadamente constantes no decorrer dos mesmos. Assim, é necessário ter em consideração que tem de haver uma fonte de alimentação fresca de solvente e anti-solvente a cada ciclo ao processo, já que durante as etapas de recuperação destes a recuperação não foi total. Por sua vez, a recuperação do HDPE após cada ciclo foi praticamente total, cerca de 90% (m/m), considerando-se um bom resultado. Para além disso, há a destacar que a percentagem de remoção de pigmento das amostras de HDPE recuperadas após cada ciclo manteve-se constante, removendo-se 100% do pigmento nos 3 ciclos. Desta forma, a utilização dos solventes recuperados (limoneno e 1,2,3-propanotriol) ao longo dos ciclos de reciclabilidade não afetaram a eficácia do processo, demonstrando assim a viabilidade do processo.

Em conclusão, o processo proposto acima que se divide em três fases: (1) processo de dissolução/precipitação, (2) fase de recuperação do HDPE e do pigmento e (3) fase de recuperação e reutilização, foi representado esquematicamente na Figura 21.

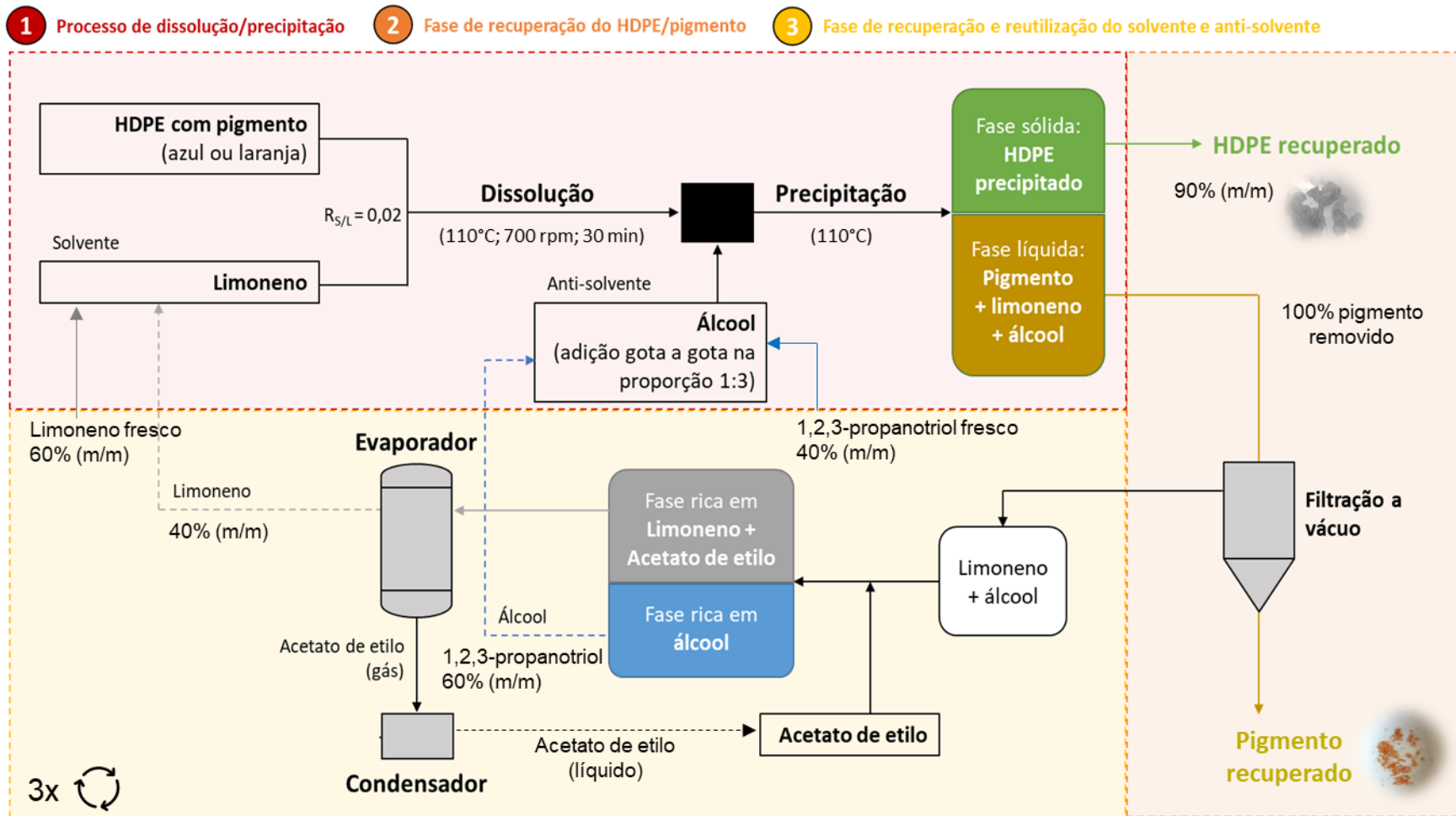


Figura 21 – Representação esquemática do processo de pré-tratamento desenvolvido para remover o pigmento laranja de HDPE utilizando a técnica de dissolução/precipitação com limoneno/1,2,3-propanotriol.

4. Conclusões e trabalho futuro

Esta dissertação teve como objetivo principal desenvolver um pré-tratamento com base no processo de extração por solvente recorrendo a solventes alternativos para remover os colorantes de resíduos de embalagens plásticas de HDPE (de cor azul e de cor laranja). Este trabalho foi dividido em 4 etapas principais, i) identificação dos colorantes presentes no HDPE, ii) pré-tratamento do HDPE para a extração/remoção dos aditivos, iii) caracterização química do HDPE recuperado e iv) reciclabilidade dos solventes.

Começou-se por identificar o tipo de colorante que constituía os resíduos de HDPE, verificando-se que os colorantes presentes em ambos os plásticos eram pigmentos, e ambos continham apenas um tipo de pigmento. Porém, os testes feitos até ao momento não permitiram a determinação da composição química dos pigmentos.

De seguida, iniciou-se os estudos para a remoção dos pigmentos dos plásticos em estudo. Começou-se por utilizar a técnica de SLE, contudo a remoção dos compostos de interesse não foi bem-sucedida com esta técnica. Posto isto recorreu-se à técnica de dissolução/precipitação, sendo que esta se mostrou bastante eficaz na remoção dos pigmentos dos plásticos. Para o processo de dissolução do HDPE o limoneno, de entre os solventes estudados, foi o mais promissor. Depois, uma ampla gama de álcoois foi utilizada como anti-solvente, em diferentes proporções a fim de maximizar o rendimento do polímero precipitado obtido, sendo que a proporção 1:3 (solvente/anti-solvente) foi a mais eficiente. Estudou-se também o efeito da estrutura química do anti-solvente (mono-, di-, tri-álcoois), ou seja, a influência da cadeia alquílica de até 6 carbonos e das ligações OH em termos de quantidade e posição na percentagem de remoção dos pigmentos. Verificou-se que com o aumento da quantidade de grupos OH e o afastamento dos mesmos ao longo da cadeia alquílica da molécula de anti-solvente, houve um aumento da percentagem de pigmento removido, ou seja, o aumento da polaridade favoreceu a sua remoção. Por outro lado, o aumento da cadeia alquílica diminuiu a polaridade do anti-solvente, contrariando assim o efeito do grupo OH, por isso os álcoois com uma cadeia alquílica intermédia (3 a 4 carbonos) foram os mais eficientes na remoção dos pigmentos. Em resumo, a remoção do pigmento foi mais eficaz com os tri-álcoois (1,2,3-propanotriol e 1,2,4-butanotriol) conseguindo-se remover até 94% e 100% do pigmento azul e laranja, respetivamente. Note-se que também foi usado o tolueno como solvente de dissolução para efeitos comparativos, sendo que com este apenas se conseguiu remover o pigmento laranja, destacando-se novamente os tri-álcoois com 100% de remoção. Para além disso, há ainda a referir que o número de anti-solventes com capacidade de remoção do pigmento quando se usou tolueno como solvente de dissolução foi inferior ao do limoneno.

Depois, verificou-se que a estrutura química do polímero não sofreu alterações significativas após o pré-tratamento, sendo que em algumas amostras o álcool utilizado na precipitação do polímero ficou retido na matriz polimérica, porém este não parece ter afetado a composição estrutural do polímero. Uma vez que as propriedades térmicas, tais como, a temperatura de degradação, temperatura de fusão e calor de fusão das amostras de plástico recuperadas apresentaram valores semelhantes ao polímero de referência, cerca de 479°C, 140°C e 250°C, respetivamente.

Por fim, realizaram-se 3 ciclos de extração/dissolução com recuperação e reutilização do solvente/anti-solvente do sistema mais promissor (limoneno/1,2,3-propanotriol), com o objetivo de garantir a viabilidade económica e sustentabilidade do pré-tratamento desenvolvido, mostrando-se que a reciclabilidade dos solventes é viável, já que a percentagem de remoção de pigmento do HDPE recuperado permaneceu nos 100% após os 3 ciclos.

Em suma, foi possível desenvolver um pré-tratamento sustentável, isto é, tendo por base o uso de bio-solventes de origem renovável (limoneno e álcoois) para a remoção dos colorantes presentes no plástico de uma forma eficiente, e sem que as características bases do polímero de origem sofressem alterações significativas. Este pré-tratamento, tem como intuito ser um primeiro passo para facilitar o processo de reciclagem química (despolimerização), na obtenção de um produto com propriedades semelhantes ao material virgem, ou seja, permitir um aumento da qualidade dos polímeros reciclados, gerando assim valor económico para os resíduos e novas oportunidades na reciclagem do plástico.

Como trabalho futuro, dever-se-á identificar a composição química dos pigmentos extraídos dos plásticos em estudo, assim como minimizar a presença de resíduos de solventes nos plásticos após o processo de dissolução/precipitação e garantir que estes não causam problemas na reutilização/despolimerização dos polímeros. Adicionalmente, também dever-se-á verificar a pureza dos pigmentos recuperados, e melhorar a mesma se necessário por forma a que estes também possam ser reutilizados, apoiando ainda mais o carácter de sustentabilidade do processo desenvolvido, pois estaremos a acrescentar valor a um outro produto mantendo-o em circulação no mercado. Outro aspeto relevante será estudar a reciclagem química (despolimerização) dos plásticos antes e após o processo de pré-tratamento, por forma a verificar se este diminui os entraves na obtenção de polímero de elevada qualidade, como previsto. Por fim, numa próxima abordagem pode ser interessante utilizar outras técnicas de SLE para a remoção dos colorantes, como MAE e UAE, e estudar a solubilidade dos colorantes em outros solventes alternativos através de programas como o COSMO-RS, por forma a seleccionar de uma forma eficiente/rápida os solventes mais adequados para solubilização dos colorantes e consequentemente para a sua remoção dos resíduos plásticos.

5. Bibliografia

- [1] OECD, Improving plastics management: trends, policy responses, and the role of international co-operation and trade, Environ. Policy Pap. No. 12. (2018) 1-20.
- [2] Plastics Europe, Plast. – Facts 2018. (2018) 1-60.
- [3] P. Europe, EPRO, Plastics - the Facts 2019, (2019). <https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>.
- [4] D. Bourguignon, Plastics in a circular economy: Opportunities and challenges, Eur. Parliam. Res. Serv. (2017) 1-8.
- [5] K. Kaiser, M. Schmid, M. Schlummer, Recycling of polymer-based multilayer packaging: A review, Recycling. 3 (2018) 1–26. <https://doi.org/10.3390/recycling3010001>.
- [6] J.N. Hahladakis, E. Iacovidou, Closing the loop on plastic packaging materials: What is quality and how does it affect their circularity?, Sci. Total Environ. 630 (2018) 1394–1400. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.330>.
- [7] J. Sherwood, Closed-Loop Recycling of Polymers Using Solvents: Remaking plastics for a circular economy, Johnson Matthey Technol. Rev. 64 (2019) 4–15. <https://doi.org/10.1595/205651319x15574756736831>.
- [8] M.E. Grigore, Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers, Recycling. 2 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.3390/recycling2040024>.
- [9] AlmaAqua, Polietileno de Alta Densidade (PEAD), (2017). <https://almaqua.com/polietileno-de-alta-densidade-pead/> (accessed October 23, 2020).
- [10] F.M.B. Coutinho, I.L. Mello, L.C. de Santa Maria, Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações, Polímeros. 13 (2003) 1–13. <https://doi.org/10.1590/s0104-14282003000100005>.
- [11] A.A.U. Torres, Propriedades gerais do polietileno e sua aplicação atual na fabricação de tubulações, (2007) 25–41.
- [12] Omnexus, Polyethylene (PE), (2021). <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic> (accessed October 23, 2020).
- [13] Tudo Sobre Plásticos, Polietilenos (PE), (2021). <https://www.tudosobreplasticos.com/materiais/polietileno.asp> (accessed October 23, 2020).
- [14] Y.B. Zhao, X.D. Lv, H.G. Ni, Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review, Chemosphere. 209 (2018) 707–720. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.095>.
- [15] J. Payne, P. McKeown, M.D. Jones, A circular economy approach to plastic waste, Polym.

- Degrad. Stab. 165 (2019) 170–181.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.014>.
- [16] I. Vollmer, M.J.F. Jenks, M.C.P. Roelands, R.J. White, T. van Harmelen, P. de Wild, G.P. van der Laan, F. Meirer, J.T.F. Keurentjes, B.M. Weckhuysen, Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 59 (2020) 15402–15423. <https://doi.org/10.1002/anie.201915651>.
- [17] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.* 3 (2017) 700–782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
- [18] E. Watkins, J.-P. Schweitzer, Moving Towards a Circular Economy for Plastics in the Eu By 2030, (2019).
- [19] Klabin, O papel é mais sustentável, (2021). <https://todasflorestasimportam.klabin.com.br/o-papel-e-mais-sustentavel> (accessed December 7, 2020).
- [20] V. Sinha, M.R. Patel, J. V. Patel, Pet waste management by chemical recycling: A review, *J. Polym. Environ.* 18 (2010) 8–25. <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0106-7>.
- [21] G. Assembly, Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development Preamble, (2015) 1–35.
- [22] V. Tournier, C.M. Topham, A. Gilles, B. David, C. Folgoas, E. Moya-Leclair, E. Kamionka, M.L. Desrousseaux, H. Texier, S. Gavalda, M. Cot, E. Guémard, M. Dalibey, J. Nomme, G. Cioci, S. Barbe, M. Chateau, I. André, S. Duquesne, A. Marty, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature.* 580 (2020) 216–219. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2149-4>.
- [23] S. Ügdüler, K.M. Van Geem, M. Roosen, E.I.P. Delbeke, S. De Meester, Challenges and opportunities of solvent-based additive extraction methods for plastic recycling, *Waste Manag.* 104 (2020) 148–182. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.003>.
- [24] C.S. Nunes, P.R. Souza, A.R. Freitas, M.J.V. da Silva, F.A. Rosa, E.C. Muniz, Poisoning effects of water and dyes on the [Bmim][BF₄] catalysis of poly(Ethylene terephthalate) (PET) depolymerization under supercritical ethanol, *Catalysts.* 7 (2017) 1–16. <https://doi.org/10.3390/catal7020043>.
- [25] Prospector, Choosing plastic colorants, (2019). <https://knowledge.ulprospector.com/9819/pe-choosing-plastic-colorants/> (accessed March 15, 2021).
- [26] Plastics Decorating, How Coloring Plastics Affects Secondary Processes, (2013). <https://plasticsdecorating.com/enews/2013/how-coloring-plastics-affects-secondary-processes-2/> (accessed March 15, 2021).

- [27] G. Pfaff, Colorants in plastic applications, *Phys. Sci. Rev.* 6 (2021). <https://doi.org/10.1515/psr-2019-0104>.
- [28] G. Buxbaum, Gunter, Pfaff, *Industrial inorganic pigments*, 3rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. <https://doi.org/10.1002/3527603735>.
- [29] CTB, *Pigmentos Inorgânicos - Tipos*, (2019). <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/pigmentos-corantes/pigmentos-inorganicos/>.
- [30] CTB, *Pigmentos Orgânicos - Classificação*, (2019). <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/pigmentos-corantes/corantes-organicos-classificacao/> (accessed March 5, 2021).
- [31] B.J. Bernades, *Síntese do pigmento azul da prússia e sua utilização para a produção de tinta do tipo guache*, 2012.
- [32] R. Charvat, *Coloring of plastics*, 2nd ed., 2004. <https://doi.org/10.1002/0471721581>.
- [33] G.G. Villela, *Cores e pigmentos animais*, in: *Cienc. Cult.*, (1977) 641–646.
- [34] Tudo Sobre Plásticos, *Pigmentos de Cádmio*, (2021). <https://www.tudosobreplasticos.com/pigmentos/cadmio.asp> (accessed March 4, 2021).
- [35] Y.B. Zhao, X.D. Lv, W.D. Yang, H.G. Ni, Laboratory simulations of the mixed solvent extraction recovery of dominate polymers in electronic waste, *Waste Manag.* 69 (2017) 393–399. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.018>.
- [36] N.J. Simpson, *Solid-phase extraction: principles, techniques, and applications*, CRC Press, 2000.
- [37] J. Treacy, *Chemical Recycling of Plastics by Dissolution*, University of Pennsylvania, 2019.
- [38] D. Naviglio, P. Scarano, M. Ciaravolo, M. Gallo, Rapid solid-liquid dynamic extraction (RSLDE): A powerful and greener alternative to the latest solid-liquid extraction techniques, *Foods.* 8 (2019) 1–21. <https://doi.org/10.3390/foods8070245>.
- [39] L. Wang, C.L. Weller, Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, *Trends Food Sci. Technol.* 17 (2006) 300–312. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2005.12.004>.
- [40] M.D. Luque de Castro, L.E. García-Ayuso, Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising innovative future, *Anal. Chim. Acta.* 369 (1998) 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00233-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00233-5).
- [41] D.S. Achilias, A. Giannoulis, G.Z. Papageorgiou, Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution–reprecipitation technique, *Springer-Verlag.* 63 (2009) 449–465. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0104-5>.
- [42] A. Hadi, Dissolution / reprecipitation technique for waste polyolefin recycling using new pure and blend organic solvents, *De Gruyter.* 33 (2013) 471–481. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2013-0027>.

- [43] C. Gutiérrez, J.F. Rodríguez, I. Gracia, A. De Lucas, M.T. García, *The Journal of Supercritical Fluids* High-pressure phase equilibria of Polystyrene dissolutions in Limonene in presence of CO₂, 84 (2013) 211–220. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2013.08.017>.
- [44] T. Vuorinen, H. Joki, Report : Colour Removal from Recycled Plastics, Filand, 2016.
- [45] P.H.P. Wanrooij, U.S. Agarwal, J. Meuldijk, J.M.N. Van Kasteren, P.J. Lemstra, Extraction of CdS pigment from waste polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 1024–1031. <https://doi.org/10.1002/app.22962>.
- [46] M.C. Garrigós, F. Reche, M.L. Marín, K. Pernías, A. Jiménez, Optimization of the extraction of azo colorants used in toy products, *J. Chromatogr. A.* 963 (2002) 427–433. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00548-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00548-4).
- [47] R. Noguero-Cal, J.M. López-Vilariño, M. V. González-Rodríguez, L. Barral-Losada, Effect of several variables in the polymer toys additive migration to saliva, *Talanta.* 85 (2011) 2080–2088. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.07.035>.
- [48] European Chemicals Agency, Methanol, (2021). <https://echa.europa.eu/pt/substance-information/-/substanceinfo/100.000.599> (accessed July 3, 2021).
- [49] European Chemicals Agency, 1,4-dichlorobenzene, (2021). <https://echa.europa.eu/pt/substance-information/-/substanceinfo/100.003.092> (accessed July 3, 2021).
- [50] European Chemicals Agency, Dichloromethane, (2021). <https://echa.europa.eu/pt/substance-information/-/substanceinfo/100.000.763> (accessed July 3, 2021).
- [51] J.C. Anastas, P. T. and Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998.
- [52] M.L. Harrell, T. Malinski, C. Torres-Io, K. Gonzalez, J. Suriboot, D.E. Bergbreiter, Alternatives for Conventional Alkane Solvents, *JACS.* 138 (2016) 14650–14657. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07967>.
- [53] J.H. Clark, S.J. Tavener, *Alternative Solvents : Shades of Green Abstract*, *Org. Process Res. Dev.* 11 (2007) 149–155. <https://doi.org/10.1021/op060160g>.
- [54] TKS, Publisher, Event organiser, Media agency, (2013). https://www.teknoscienze.com/tks_article/bio-based-propylene-glycol-12-propylene-glycol-from-100-renewable-source/ (accessed June 26, 2021).
- [55] P. Ruano, L.L. Delgado, S. Picco, L. Villegas, F. Tonelli, M. Merlo, J. Rigau, D. Diaz, M. Masuelli, Glycerol Transformation to Value-Added 1,3-Propanediol Production: A Paradigm for a Sustainable Biorefinery Process, in: *IntechOpen*, (2016) 1-13.

<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.83694> glycerol.

- [56] V. Samoilov, D. Ni, A. Goncharova, D. Zarezin, M. Kniazeva, A. Ladesov, D. Kosyakov, M. Bermeshev, A. Maximov, Bio-based solvents and gasoline components from renewable 2,3-butanediol and 1,2-propanediol: Synthesis and characterization, *Molecules*. 25 (2020) 1–26. <https://doi.org/10.3390/molecules25071723>.
- [57] S. Kandasamy, S.P. Samudrala, S. Bhattacharya, The route towards sustainable production of ethylene glycol from a renewable resource, biodiesel waste: A review, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 567–577. <https://doi.org/10.1039/c8cy02035c>.
- [58] K. Kohli, R. Prajapati, B.K. Sharma, Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries, *Energies*. 12 (2019) 1-40. <https://doi.org/10.3390/en12020233>.
- [59] T. Buntara, S. Noel, P.H. Phua, I. Melián-Cabrera, J.G. De Vries, H.J. Heeres, From 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to polymer precursors: Catalyst screening studies on the conversion of 1,2,6-hexanetriol to 1,6-hexanediol, *Top. Catal.* 55 (2012) 612–619. <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9839-6>.
- [60] S. Chemat, V. Tomao, F. Chemat, Limonene as Green Solvent for Extraction of Natural Products, in: *Green Solvents I*, Springer (2012) 175–186. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1712-1_5.
- [61] A.K. El-Deen, K. Shimizu, Application of D-limonene as a bio-based solvent in low density-dispersive liquid-liquid microextraction of acidic drugs from aqueous samples, *Anal. Sci.* 35 (2019) 1385–1391. <https://doi.org/10.2116/analsci.19P360>.
- [62] E.M. Angelin, S. França de Sá, M. Picollo, A. Nevin, M.E. Callapez, M.J. Melo, The identification of synthetic organic red pigments in historical plastics: Developing an in situ analytical protocol based on Raman microscopy, *J. Raman Spectrosc.* 52 (2021) 145–158. <https://doi.org/10.1002/jrs.5985>.
- [63] J.P. Patel, P.H. Parsania, Characterization, testing, and reinforcing materials of biodegradable composites, in: *Biodegrad. Biocompatible Polym. Compos. Process. Prop. Appl.*, Elsevier (2017) 55–79. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00003-1>.
- [64] A. Barhoum, M.L. García-Betancourt, H. Rahier, G. Van Assche, Physicochemical characterization of nanomaterials: Polymorph, composition, wettability, and thermal stability, in: *Emerg. Appl. Nanoparticles Archit. Nanostructures Curr. Prospect. Futur. Trends*, Elsevier Inc. (2018) 255–278. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00009-9>.
- [65] B. Borg, M. Dunn, A. Ang, C. Villis, The application of state-of-the-art technologies to support artwork conservation: Literature review, *J. Cult. Herit.* 44 (2020) 239–259. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.02.010>.

- [66] D.O. Hummel, Atlas of Plastics Additives, 2002. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56211-2>.
- [67] T.W. Walker, N. Frelka, Z. Shen, A.K. Chew, J. Banick, S. Grey, M.S. Kim, J.A. Dumesic, R.C. Van Lehn, G.W. Huber, Recycling of multilayer plastic packaging materials by solvent-targeted recovery and precipitation, *Sci. Adv.* 6 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aba7599>.
- [68] METTLER TOLEDO, Espectroscopia Raman, (2021). https://www.mt.com/br/pt/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html (accessed February 11, 2021).
- [69] S.V. Canevarolo Jr., Técnicas de Caracterização de Polímeros, Artliber Editora Ltda., 2017. www.artliber.com.br.
- [70] BRUKER, Guide to Infrared Spectroscopy, (2021). <https://www.bruker.com/content/bruker/int/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html> (accessed February 11, 2021).
- [71] N. Saadatkhah, A. Carillo Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G.S. Patience, J. Chaouki, Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA, *Can. J. Chem. Eng.* 98 (2020) 34–43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>.
- [72] W. Chen, Y. Yang, X. Lan, B. Zhang, X. Zhang, Biomass-derived γ -valerolactone: efficient dissolution and accelerated alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate, *Green Chem.* 23 (2021) 4065–4073. <https://doi.org/10.1039/d1gc00665g>.
- [73] Afinko, DSC: o que é essa análise e para que ela serve?, (2017). <https://afinkopolimeros.com.br/dsc-o-que-e-e-para-que-serve/> (accessed June 28, 2021).
- [74] Guidechem, Pigment Blue 27, (2021). https://www.guidechem.com/encyclopedia/pigment-blue-27-dic17036.html#id_714977974 (accessed March 3, 2021).
- [75] T.G. Caldeira, Avaliação da solubilidade em equilíbrio e da permeabilidade in vitro da eremantolida C., 2015.
- [76] W.S. Luing, N. Ngadi, T. Amran, T. Abdullah, Solubilisation of Low Density Polyethylene (LDPE) for Pyrolysis, 2013. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3708.5608>.
- [77] J.C.J. Bart, Additives in Polymers, John Wiley & Sons, Ltd, 2005. <https://doi.org/10.1002/0470012064>.
- [78] Hansen Solubility Parameters, (2021). <https://www.hansen-solubility.com/HSP-science/solvent-blends.ph> (accessed January 16, 2021).
- [79] B. Medronho, A. Romano, M.G. Miguel, L. Stigsson, B. Lindman, Rationalizing cellulose

- (in)solubility: Reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions, *Cellulose*. 19 (2012) 581–587. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9644-6>.
- [80] G. Paggiola, S. Van Stempvoort, J. Bustamante, J.M.V. Barbero, A.J. Hunt, J.H. Clark, Can bio-based chemicals meet demand? Global and regional case-study around citrus waste-derived limonene as a solvent for cleaning applications, *Biofpr*. 10 (2016) 686–698. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bbb.1677>.
- [81] B.A. Miller-Chou, J.L. Koenig, A review of polymer dissolution, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1223–1270. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(03\)00045-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00045-5).
- [82] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. <https://doi.org/10.1002/9783527632220>.
- [83] F.E. Jorge, M. AFS Neves, Comparison between simple technicals and analysis in infrared spectroscopy in recyclable polymer characterization, *Perspect. Da Ciência e Tecnol.* 8 (2016) 47–61.
- [84] M. Sofia, O. Almeida, V. Doutora, A. Paula, Estudo comparativo do efeito dos auxiliares de processamento em extrusão de filmes de poliolefinas Engenharia Química Engenheira Maria Helena Sousa, 2016.
- [85] D. Pavia, G. Lampman, G. Kriz, J. Vyvyan, Espectroscopia no infravermelho, in: *Introdução à Espectroscopia* (2015) 16–59.
- [86] M. Almazrouei, T. El Samad, I. Janajreh, Thermogravimetric Kinetics and High Fidelity Analysis of Crude Glycerol, *Energy Procedia*. 142 (2017) 1699–1705. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.552>.
- [87] A.M. de S. Chagas, Estudo da degradação térmica do glicerol utilizando complexo de níquel (II) com base de Schiff suportado na SBA-15, 2016. <https://monografias.ufrn.br/jspui/handle/123456789/3520>.
- [88] S. Aldrich, Glycerol, (2021). <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/substance/glycerol920956815?context=product> (accessed July 12, 2021).
- [89] S. Aldrich, (S)-(-)-1,2,4-Butanetriol, (2021). <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/product/aldrich/296678> (accessed July 12, 2021).

6. Contribuição Científica

Participação em conferências

- Isa Sucena, Ana M. Ferreira and João A. P. Coutinho, “Pre-treatment of plastic waste: removal of colorants using alternative solvents”, 25th Annual Green Chemistry & Engineering Conference, Online, June 2021.

Prémios

- GC&E Student Best Poster Awards in 25th Annual Green Chemistry & Engineering Conference, Online, by De Gruyter Physical Sciences and Green Chemistry (Royal Society of Chemistry), “Pre-treatment of plastic waste: removal of colorants using alternative solvents”, June 2021.

Apêndice A – Procedimento experimental

A.1. Quantificação do pigmento removido

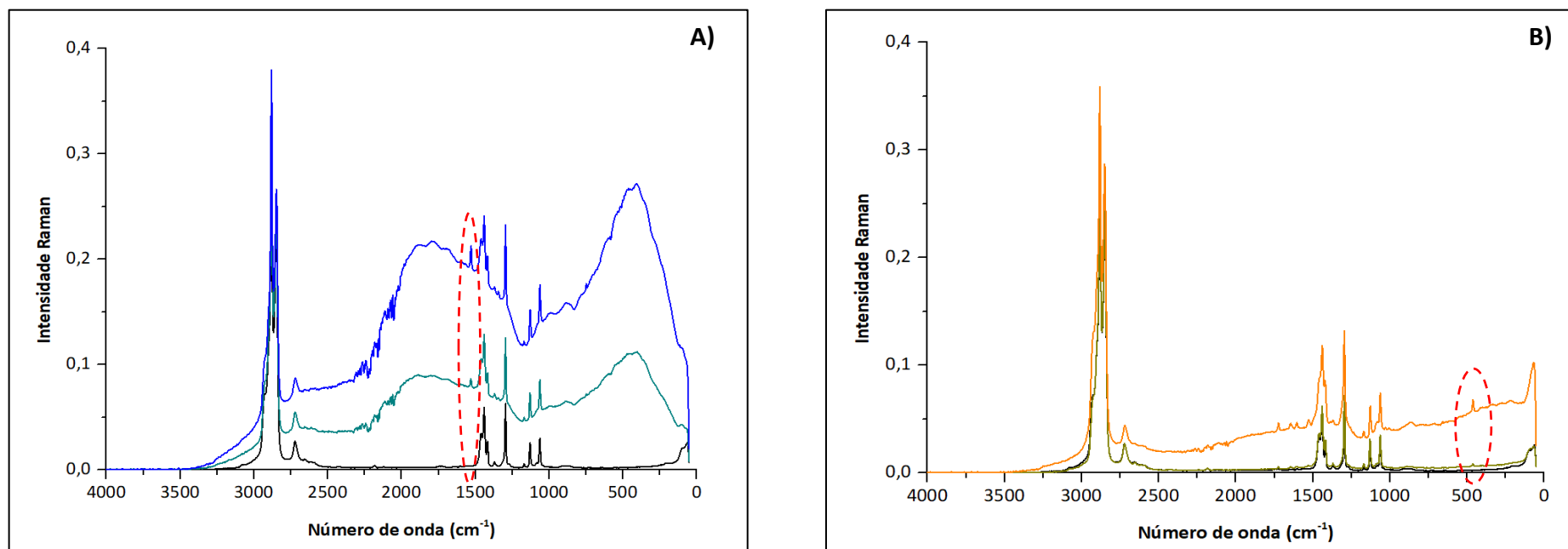


Figura A.1 – Representação dos espectros vibracionais das amostras com: (A) com pigmento azul, (B) com pigmento laranja. (—) HDPE puro, (—) HDPE com pigmento azul, (—) HDPE com pigmento laranja, (—) pigmento azul recuperado, (—) pigmento laranja recuperado.

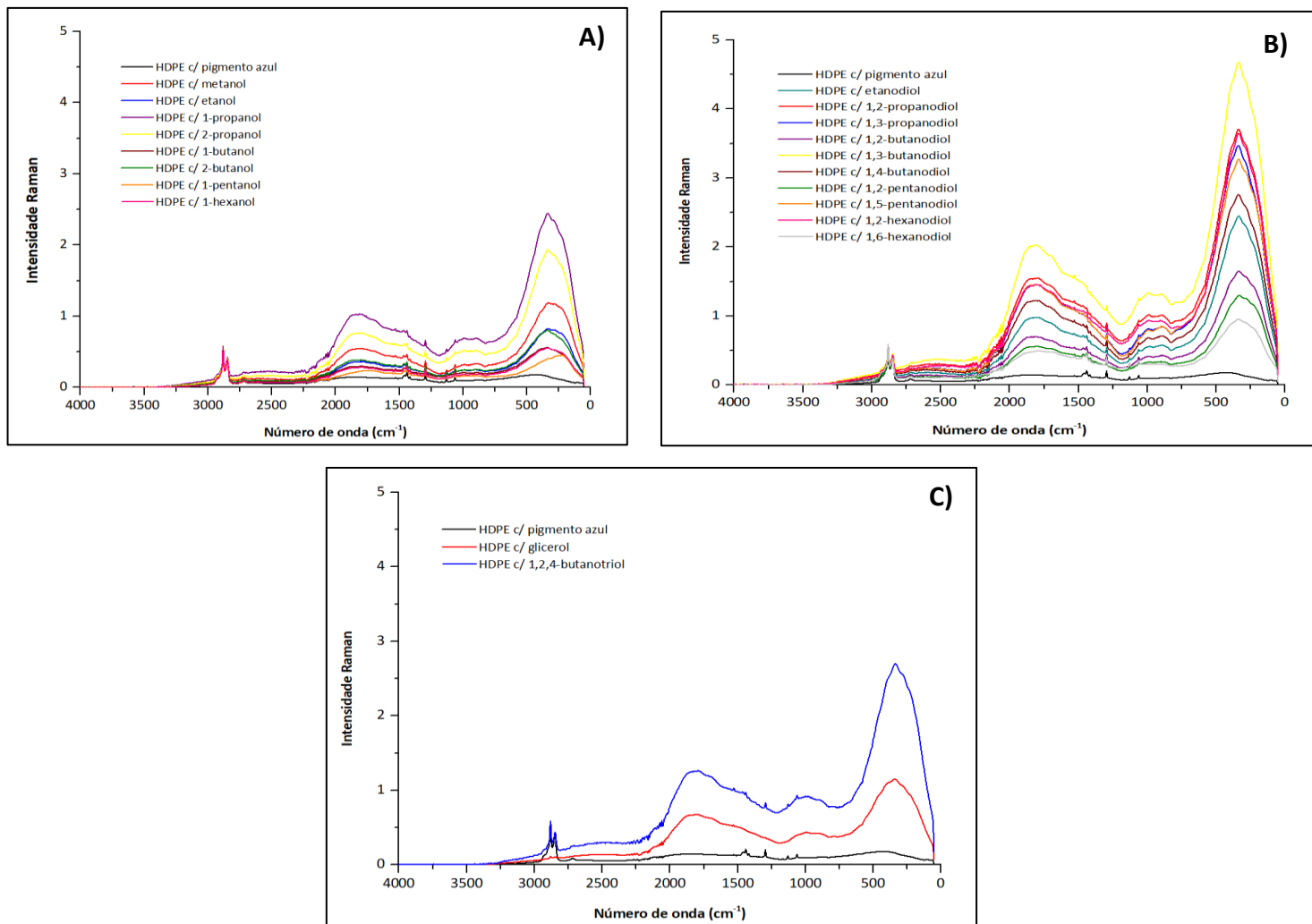


Figura A.2 – Espectros vibracionais obtidos por FT-Raman das amostras recuperadas com o solvente tolueno para o HDPE com pigmento azul, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri-álcoois.

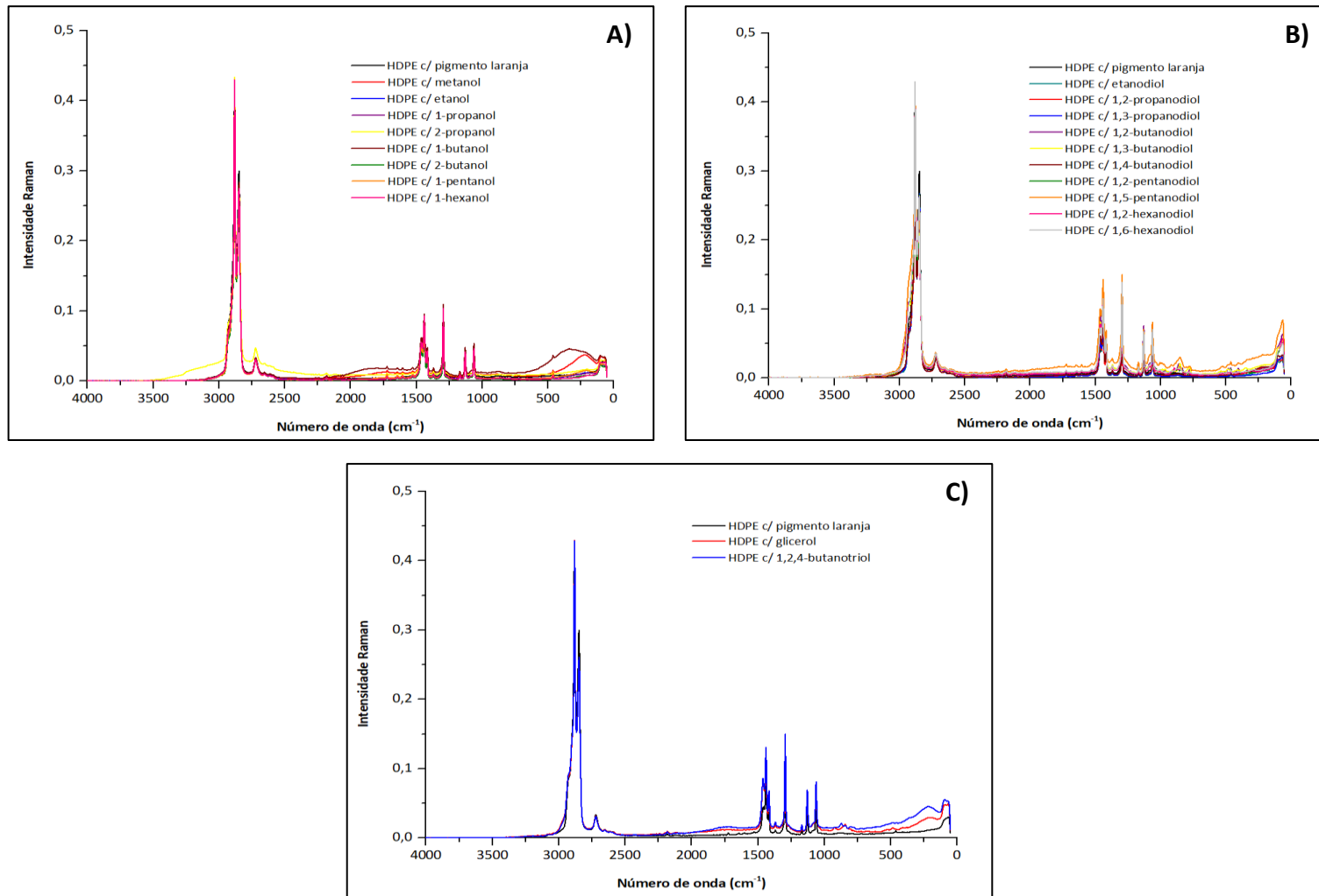


Figura A.3 – Espectros vibracionais obtidos por FT-Raman das amostras recuperadas com o solvente tolueno para a HDPE com pigmento laranja, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri-álcoois.

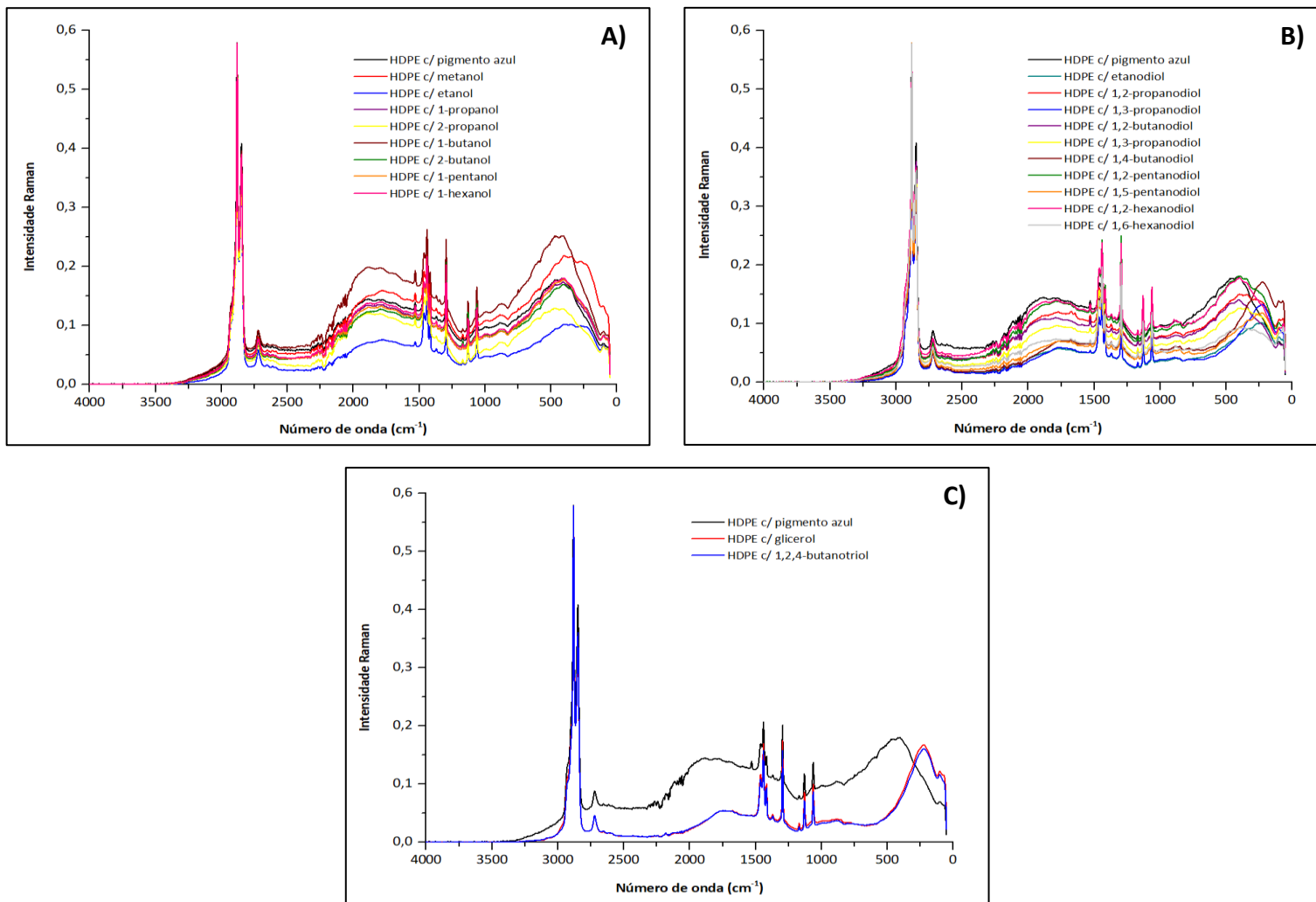


Figura A.4 – Espectros vibracionais obtidos por FT-Raman das amostras recuperadas com o solvente limoneno para o HDPE com pigmento azul, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri-álcoois.

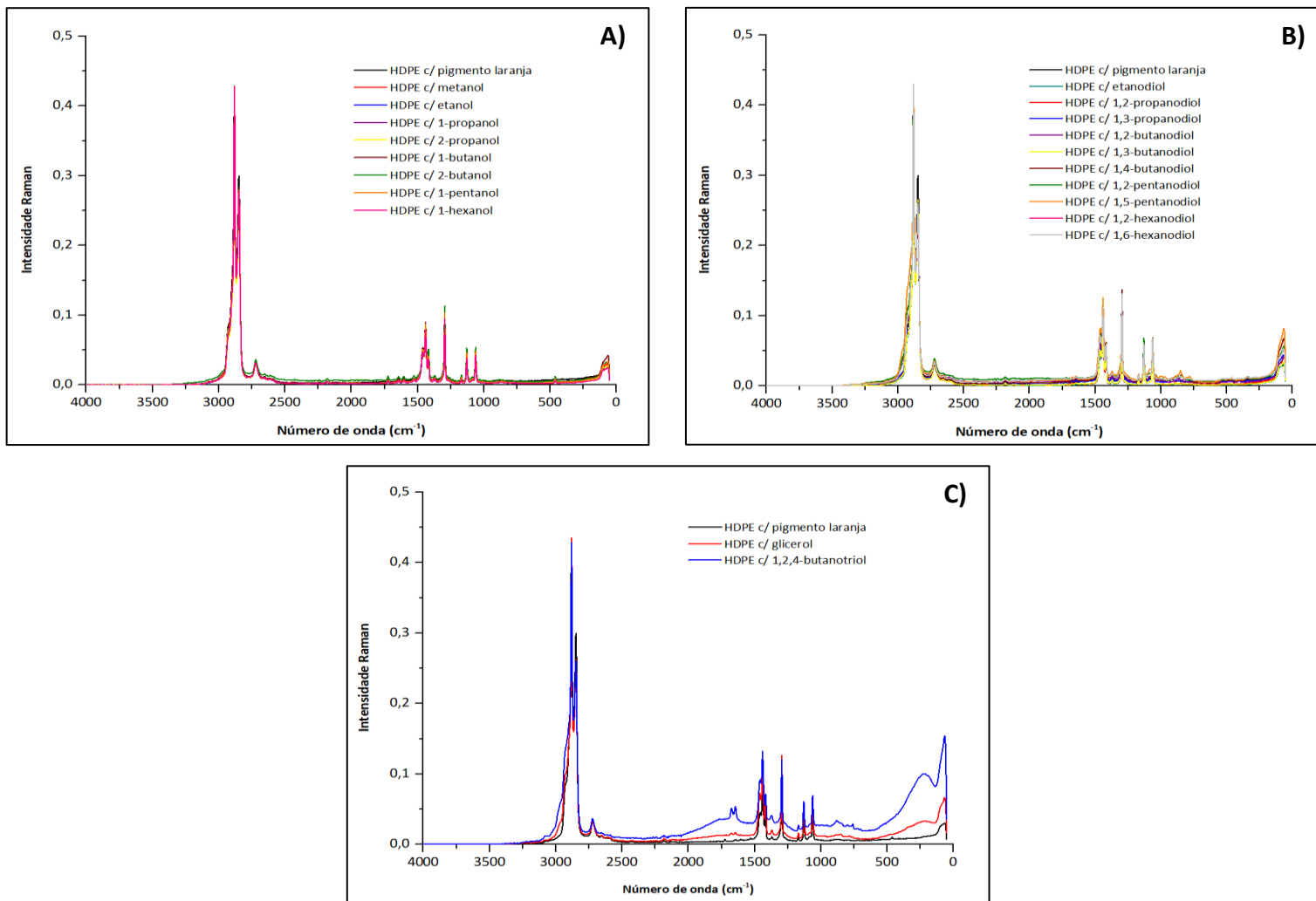


Figura A.5 – Espectros vibracionais obtidos por FT-Raman das amostras recuperadas com o solvente limoneno para o HDPE com pigmento laranja, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri-álcoois.

Apêndice B – Discussão de resultados

B.1. Pré-tratamento de resíduos plásticos

Tabela B.1 – Valores percentuais do pigmento removido das amostras recuperadas.

Anti-solvente	Tolueno		Limoneno	
	Pigmento azul	Pigmento laranja	Pigmento azul	Pigmento laranja
Mono-álcoois	0%	0%	0%	0%
Etanol	0%	0%	32,3 ± 2,4%	7,6 ± 2,6%
Etanodiol	0%	29,3 ± 1,4%	52,5 ± 1,1%	83,4 ± 1,9%
1,2-propanodiol	0%	36,0 ± 2,9%	36,4 ± 3,2%	97,1 ± 3,9%
1,3-propanodiol	0%	37,3 ± 3,4%	74,7 ± 0,9%	98,4 ± 1,8%
1,2-butanodiol	0%	0%	0%	0%
1,3-butanodiol	0%	0%	38,2 ± 1,1%	46,3 ± 1,4%
1,4-butanodiol	0%	86,3 ± 2,9%	91,0 ± 3,1%	91,9 ± 3,4%
1,2-pentanodiol	0%	0%	0%	0%
1,5-pentanodiol	0%	0%	32,2 ± 2,8%	37,1 ± 3,7%
1,2-hexanodiol	0%	0%	0%	0%
1,6-hexanodiol	0%	0%	23,9 ± 3,0%	33,8 ± 3,1%
1,2,3-propanotriol	0%	100%	94,4 ± 2,6%	100%
1,2,4-butanotriol	0%	100%	92,9 ± 1,8%	100%

Tabela B.2 – Influência da estrutura química do anti-solvente (álcool) na percentagem de remoção do pigmento azul do HDPE utilizando limoneno como solvente.

Grupo OH	Cadeia alquílica					
	1	2	3	4	5	6
OH	0%	32,3%	0%	0%	0%	0%
2OH	---	52,5%	61,4%	0%	0%	0%
+2OH	---	---	74,7%	38,2%	---	---
++2OH	---	---	---	91,0%	32,2%	23,9%
3OH	---	---	94,4%	92,9%	---	---

Tabela B.3 – Influência da estrutura química do anti-solvente (álcool) na percentagem de remoção do pigmento laranja do HDPE utilizando limoneno como solvente.

Grupo OH	Cadeia alquílica					
	1	2	3	4	5	6
OH	0%	7,6%	0%	0%	0%	0%
2OH	---	83,4%	97,1%	0%	0%	0%
+2OH	---	---	98,4%	46,3%	---	---
++2OH	---	---	---	91,9%	37,1%	33,8%
3OH	---	---	100%	100%	---	---

B.2. Caracterização química do polímero antes e após o pré-tratamento

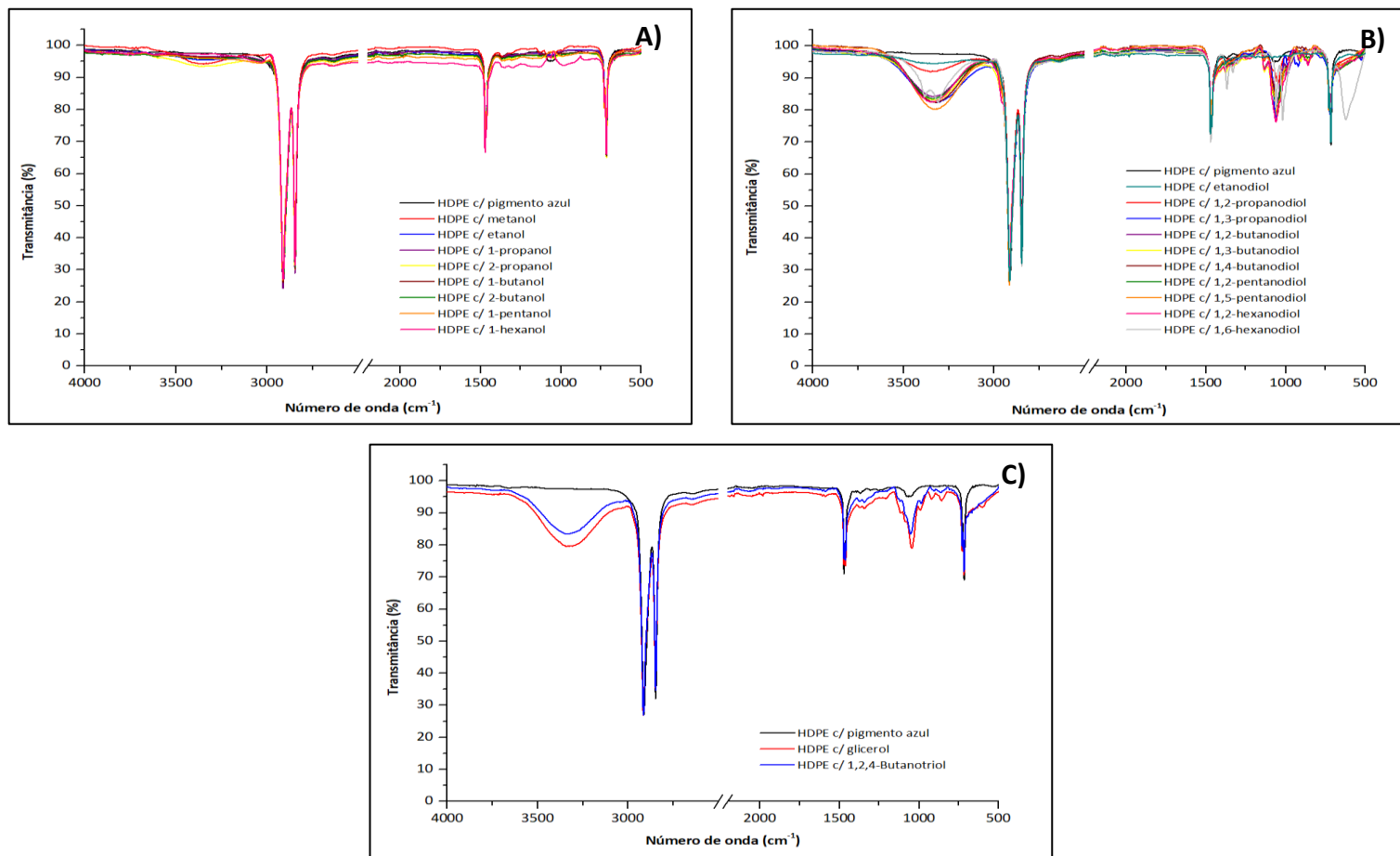


Figura B.1 – Espectros vibracionais obtidos por FT-IR das amostras recuperadas com o solvente tolueno para o HDPE com pigmento azul, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri-álcoois.

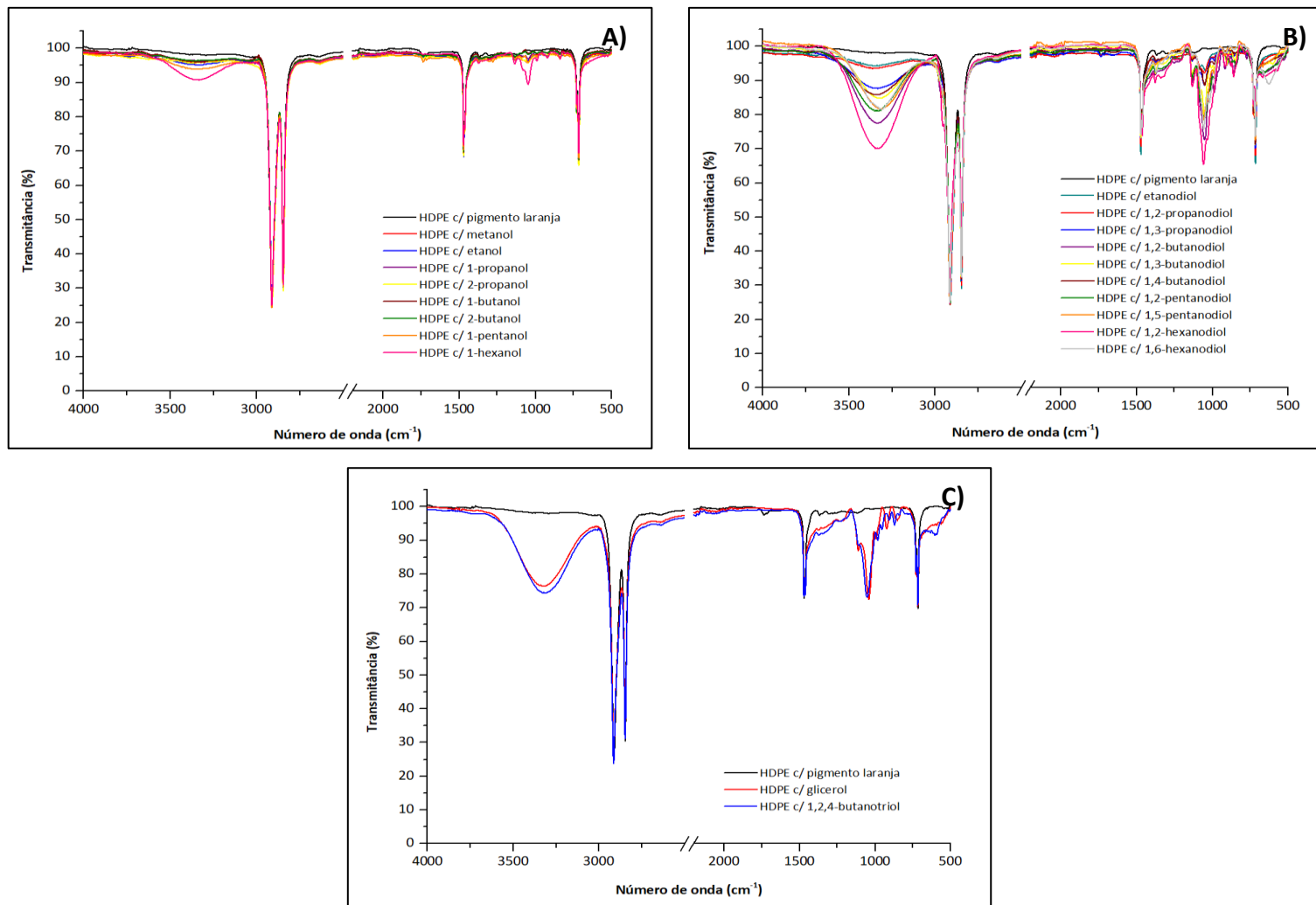


Figura B.2 – Espectros vibracionais obtidos por FT-IR das amostras recuperadas com o solvente tolueno para o HDPE com pigmento laranja, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri-álcoois.

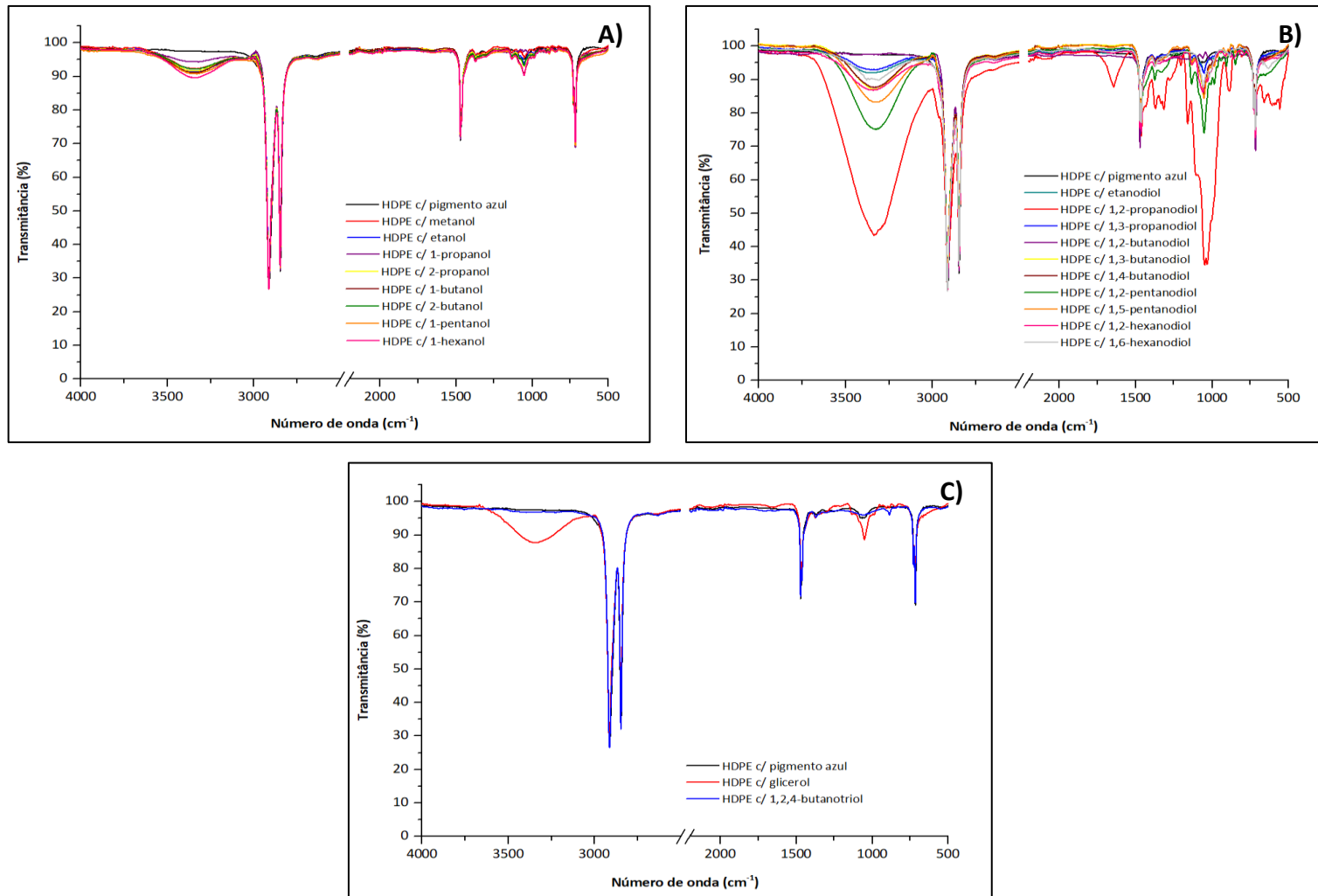


Figura B.3 – Espectros vibracionais obtidos por FT-IR das amostras recuperadas com o solvente limoneno para o HDPE com pigmento azul, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri-álcoois.

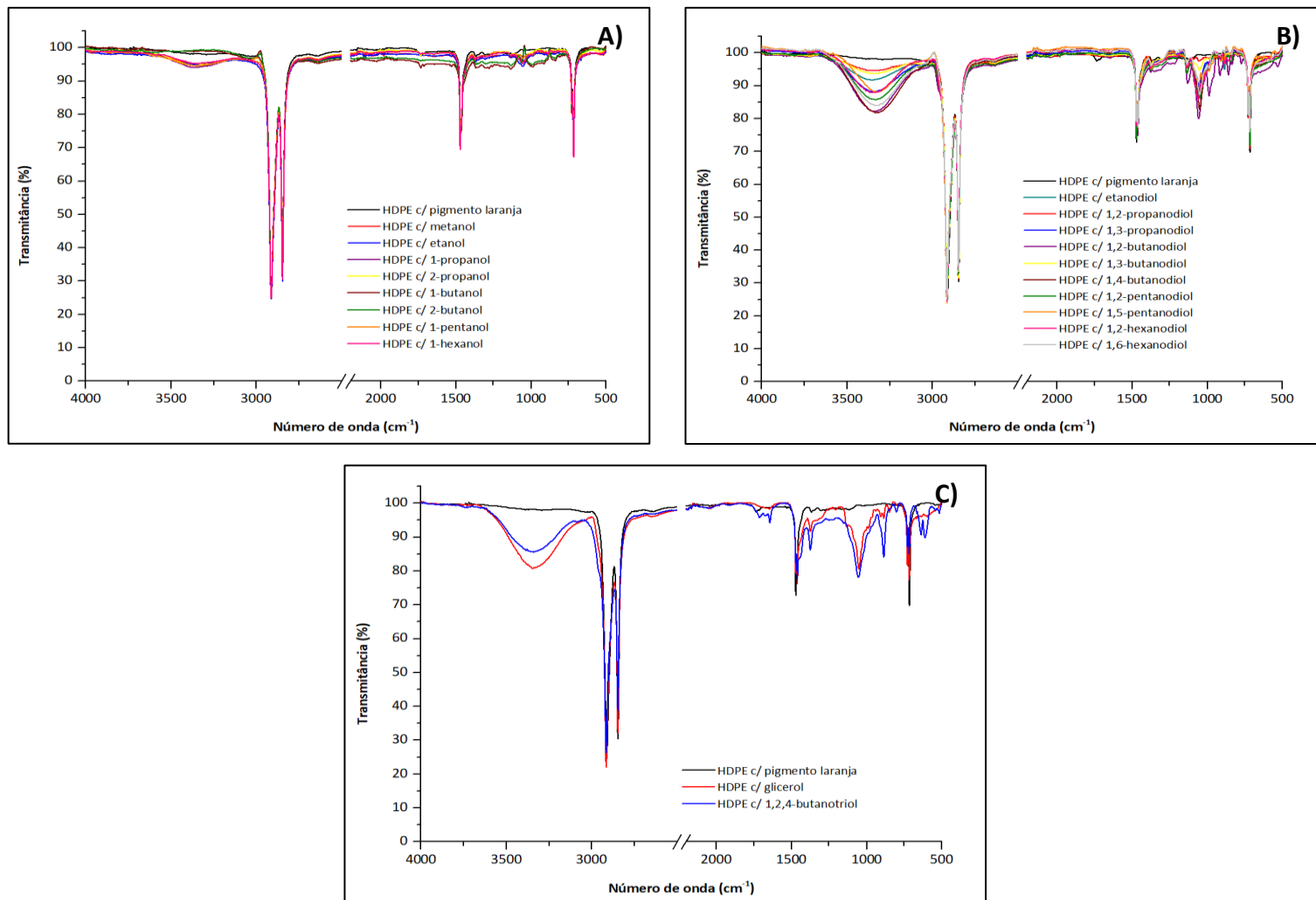


Figura B.4 – Espectros vibracionais obtidos por FT-IR das amostras recuperadas com o solvente limoneno para o HDPE com pigmento laranja, onde (A) mono-, (B) di- e (C) tri- álcoois.

Tabela B.4 – Identificação das bandas características presentes (✓) ou não presentes (✗) das amostras recuperadas com tolueno e pigmento azul.

Amostra tolueno com pigmento azul	Ligações						
	C-H	CH ₂	CH ₃	CH ₂ <i>rocking</i>	Pigmento azul	O-H	C-O
Mono-álcoois	✓	✓	✓	✓	---	✗	✗
Etanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,2-propanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,3-propanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,2-butanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,3-butanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,4-butanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,2-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,5-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,2-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,6-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,2,3-propanotriol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,2,4-butanotriol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓

Tabela B.5 – Identificação das bandas características presentes (✓) ou não presentes (✗) das amostras recuperadas com tolueno e pigmento laranja.

Amostra tolueno com pigmento laranja	Ligações						
	C–H	CH ₂	CH ₃	CH ₂ <i>rocking</i>	Pigmento laranja	O–H	C–O
Mono-álcoois	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Etanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,2-propanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,3-propanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,2-butanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,3-butanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,4-butanodiol	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓
1,2-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,5-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,2-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,6-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,2,3-propanotriol	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓
1,2,4-butanotriol	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓

Tabela B.6 – Identificação das bandas características presentes (✓) ou não presentes (✗) das amostras recuperadas com limoneno e pigmento azul.

Amostra limoneno com pigmento azul	Ligações				Pigmento azul	O-H	C-O
	C-H	CH ₂	CH ₃	CH ₂ <i>rocking</i>			
Mono-álcoois	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
Etanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,2-propanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,3-propanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,2-butanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,3-butanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,4-butanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,2-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,5-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,2-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,6-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,2,3-propanotriol	✓	✓	✓	✓	---	✓	✓
1,2,4-butanotriol	✓	✓	✓	✓	---	✗	✗

Tabela B.7 – Identificação das bandas características presentes (✓) ou não presentes (✗) das amostras recuperadas com limoneno e pigmento laranja.

Amostra limoneno com pigmento laranja	Ligações						
	C–H	CH ₂	CH ₃	CH ₂ <i>rocking</i>	Pigmento laranja	O–H	C–O
Mono-álcoois	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Etanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,2-propanodiol	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓
1,3-propanodiol	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓
1,2-butanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,3-butanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,4-butanodiol	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓
1,2-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,5-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,2-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,6-pentanodiol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,2,3-propanotriol	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓
1,2,4-butanotriol	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓

Tabela B.8 – Valores obtidos da temperatura de degradação inicial (T_{onset}) e a temperatura da taxa máxima de degradação (T_{max}) para o HDPE puro, HDPE com pigmento azul, HDPE com pigmento laranja e para as amostras recuperadas com pelo menos 80% de remoção do pigmento.

Amostra	Tolueno (pigmento laranja)		Limoneno (pigmento azul)		Limoneno (pigmento laranja)	
	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)
HDPE puro	454,0	479,1	454,0	479,1	454,0	479,1
HDPE azul	---	---	451,9	479,4	---	---
HDPE laranja	447,0	475,0	---	---	447,0	475,0
HDPE c/ Etanodiol	---	---	---	---	79,4	132,6
					445,6	475,4
HDPE c/ 1,2-propanodiol	---	---	---	---	87,4	122,9
					448,8	475,7
HDPE c/ 1,3-propanodiol	---	---	---	---	81,9	144,6
					446,1	475,3
HDPE c/ 1,4-butanodiol	86,8	145,4	---	---	---	---
	447,5	475,9				
HDPE c/ 1,2,3-propanotriol	96,5	150,9	84,4	132,0	45,5	206,4
	449,6	475,3	450,9	475,4	448,2	477,3
HDPE c/ 1,2,4-butanotriol	129,9	207,7	137,4	196,1	125,9	243,1
	444,2	475,1	448,9	476,6	448,0	475,3

B.3. Reciclabilidade dos solventes

Tabela B.9 – Valores da percentagem de recuperação do solvente limoneno, do anti-solvente 1,2,3-propanotriol, do HDPE e do pigmento das amostras de HDPE recuperadas, com respetivos erros para cada ciclo de reciclabilidade, utilizando as condições de dissolução/precipitação: T = 110°C e $R_{S/L} = 0,02$.

Nº ciclo	Recuperação do solvente (%)	Erro (%)	Recuperação do anti-solvente (%)	Erro (%)	Recuperação do HDPE (%)	Erro (%)	Recuperação do pigmento (%)
1	42,1	2,5	66,1	5,5	93,2	6,1	100
2	40,8	3,9	66	1,2	90,6	3,2	100
3	41,3	2,8	58	2,7	89,3	4,7	100