

Avaliação do Ciclo de Vida do Processo de Dissolução/Precipitação no Tratamento de Resíduos Plásticos

Projeto

Mestrado em Engenharia Mecânica – Produção Industrial

Joel do Espírito Santo da Cunha

Leiria, abril de 2026

Avaliação do Ciclo de Vida do Processo de Dissolução/Precipitação no Tratamento de Resíduos Plásticos

Projeto

Mestrado em Engenharia Mecânica – Produção Industrial

Joel do Espírito Santo da Cunha

Trabalho de Projeto realizado sob a orientação do Professor Doutor Nelson Simões Oliveira e da Professora Mestre e Especialista Maria Lizete Lopes Heleno.

Leiria, abril de 2026

Originalidade e Direitos de Autor

O presente relatório de projeto é original, elaborado unicamente para este fim, tendo sido devidamente citados todos os autores cujos estudos e publicações contribuíram para o elaborar.

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição de que seja mencionado o Autor e feita referência ao ciclo de estudos no âmbito do qual o mesmo foi realizado, a saber, Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica – Produção Industrial, no ano letivo 2025/2026, da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria, Portugal, e, bem assim, à data das provas públicas que visaram a avaliação destes trabalhos.

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha família, pela paciência e apoio durante esta fase da minha vida.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Professor Nelson S. Oliveira, orientador deste projeto, membro do LSRE-LCM financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P. /MCTES através de fundos nacionais: LSRE-LCM, UID/50020/2025 (DOI: 10.54499/UID/50020/2025); ALiCE, LA/P/0045/2020 (DOI: 10.54499/LA/P/0045/2020) e à Professora Mestre e Especialista Maria Lizete Lopes Heleno pela orientação, disponibilidade e pela oportunidade de desenvolver este trabalho numa área tão estratégica para o futuro da gestão de plásticos. O vosso rigor e partilha de conhecimentos foram fundamentais para a concretização desta tese.

Resumo

O crescente consumo de plásticos torna cada vez mais relevante o desenvolvimento de estratégias sustentáveis para a reciclagem. O presente projeto teve como objetivo propor e validar um método de separação de uma mistura de resíduos plásticos através do processo de dissolução/precipitação. Para tal, a abordagem integrou a seleção de solventes verdes, a avaliação dos riscos associados e a otimização das condições operacionais, visando maximizar a eficiência do processo e o seu impacto ambiental.

Numa segunda fase, foi desenvolvida uma Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) para identificar e quantificar impactos ambientais do processo proposto, permitindo a comparação com as soluções de fim de vida convencionais: a deposição em aterro e a incineração. A unidade funcional considerada correspondeu ao tratamento de 100 kg de resíduos plásticos, com vista à recuperação dos polímeros, numa abordagem porta-a-porta (gate-to-gate), abrangendo as etapas de pré-tratamento e as operações unitárias associadas ao processo de dissolução/precipitação. A avaliação foi realizada com recurso à metodologia de avaliação de impacto *Environmental Footprint* (versão 3.1) e ao software SimaPro, recorrendo a dados primários (obtidos experimentalmente e por via bibliográfica) e a dados secundários provenientes da base de dados Ecoinvent (versão 3.11). Os resultados evidenciaram que as emissões difusas de solvente e anti-solvente são os principais responsáveis pelos impactos nas categorias de formação fotoquímica de ozono (47,8%) e toxicidade humana, cancerígenos (5,5%). Por outro lado, o consumo de energia elétrica, associado sobretudo às etapas de destilação, domina as restantes categorias de impacto mais relevantes: utilização de recursos minerais (9,0%) e fósseis (8,2%), toxicidade humana, não cancerígenos (5,2%) e alterações climáticas (4,2%).

Apesar do processo em estudo apresentar impactos ambientais superiores à incineração e deposição em aterro, este trabalho contribuiu para disponibilizar uma possível metodologia para a seleção de solventes e separação de uma mistura de resíduos plásticos. Adicionalmente, apresenta um modelo de escalonamento do nível laboratorial para o industrial, fornecendo um inventário detalhado e resultados específicos que servem de base para otimização e implementação desta tecnologia no âmbito da economia circular.

Palavras-chave: Plásticos, Sustentabilidade, dissolução/precipitação, solvente verdes, Avaliação do Ciclo de Vida, Economia Circular.

Abstract

The growing consumption of plastics makes the development of sustainable recycling strategies increasingly important. The aim of this project was to propose and validate a method for separating a mixture of plastic waste using the dissolution/precipitation process. To this end, the approach incorporated the selection of green solvents, the assessment of associated risks and the optimisation of operating conditions, with a view to maximising the efficiency of the process and minimising its environmental impact.

In a second phase, a Life Cycle Assessment (LCA) was carried out to identify and quantify the environmental impacts of the proposed process, enabling a comparison with conventional end-of-life solutions: landfill disposal and incineration. The functional unit considered corresponded to the treatment of 100 kg of plastic waste, with a view to recovering the polymers, using a gate-to-gate approach, covering the pre-treatment stages and the unit operations associated with the dissolution/precipitation process. The assessment was carried out using the *Environmental Footprint* methodology (version 3.1) and SimaPro software, drawing on primary data (obtained experimentally and from the literature) and secondary data from the Ecoinvent database (version 3.11). The results showed that diffuse emissions of solvent and antisolvent are the main contributors to impacts in the categories of photochemical ozone formation (47,8%) and human toxicity, carcinogens (5,5%). On the other hand, electricity consumption, associated mainly with the distillation stages, dominates the other most relevant impact categories: use of mineral resources (9,0%) and fossil resources (8,2%), human toxicity, non-carcinogens (5,2%) and climate change (4,2%).

Although the process under study has a greater environmental impact than incineration and landfill disposal, this study has helped to establish a potential methodology for selecting solvents and separating a mixture of plastic waste. Furthermore, it presents a model for scaling up from the laboratory to the industrial level, providing a detailed inventory and specific results that serve as a basis for the optimisation and implementation of this technology within the circular economy.

Keywords: Plastics, Sustainability, dissolution/precipitation, green solvents, Life Cycle Assessment, Circular Economy.

Índice

Originalidade e Direitos de Autor.....	iii
Dedicatória.....	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract.....	vii
Lista de Figuras	x
Lista de tabelas	xi
Lista de siglas e acrónimos	xii
1. Introdução.....	1
2. Estado da Arte	6
2.1. Economia Circular nos Plásticos	6
2.2. Classificação dos Plásticos	7
2.3. Métodos de Reciclagem.....	10
2.3.1. Reciclagem Mecânica	12
2.3.2. Reciclagem Química	13
2.4. Dissolução/Precipitação	15
2.5. Seleção de Solventes	17
2.5.1. Método de Hansen.....	17
2.5.2. Critérios de Ambiente e Segurança	19
2.6. Avaliação do Ciclo de Vida.....	23
3. Metodologia.....	26
3.1. Definição do Processo de Tratamento – Ensaios Laboratoriais	27
3.1.1. Materiais e Equipamentos	27
3.1.2. Métodos Experimentais.....	27
3.2. Metodologia da Avaliação do Ciclo de Vida	30
4. Apresentação e Discussão de Resultados Experimentais.....	33
4.1. Seleção dos polímeros.....	33
4.2. Seleção do Solvente.....	33

4.3. Ensaios Laboratoriais Dissolução/Precipitação	38
4.3.1. Ensaio Laboratorial 1 – Dissolução/Precipitação dos polímeros com limoneno e p-cimeno	38
4.3.2. Ensaio Laboratorial 2 – Dissolução de PEBD, PEAD e PP com p-cimeno	41
4.3.3. Ensaio laboratorial 3 – Dissolução/Precipitação de PEBD, PEAD e PP com limoneno	42
4.3.4. Análise final e seleção do solvente.....	44
4.4. Diagrama do processo de dissolução/precipitação	44
5. Avaliação do Ciclo de Vida do Processo de Dissolução/Precipitação	46
5.1. Objetivo	46
5.2. Âmbito	47
5.3. Análise de inventário do ciclo de vida.....	49
5.4. Avaliação de impacte do ciclo de vida	59
5.4.1. Análise dos resultados da ACV	60
5.4.2. Análise comparativa com deposição em aterro e incineração	65
5.4.3. Análise de sensibilidade	67
5.4.4. Síntese de resultados e considerações finais	70
6. Conclusões	72
Bibliografia ou Referências Bibliográficas.....	75
Anexos.....	84

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Processo de dissolução/precipitação com apenas um solvente e solvente + anti-solvente. Adaptada de (Vollmer et al., 2020).	16
Figura 3.1 – Pesagem dos polímeros PEBD, PEAD e PP.	28
Figura 3.2 – Montagem Experimental.	28
Figura 3.3 – Montagem para filtração a vácuo.	30
Figura 4.1 - Polímeros PEBD, PEAD e PP obtidos após a filtração.	43
Figura 4.2 - Ordem de dissolução dos polímeros.	45
Figura 4.3 - Diagrama do processo de dissolução/precipitação.	45
Figura 5.1 - Fluxograma do tratamento da mistura de resíduos plásticos com a definição das fronteiras do sistema.	48
Figura 5.2 - Balanço Mássico do Sistema em Estudo.	51
Figura 5.3 - Balanço Energético do Sistema em Estudo.	53
Figura 5.4- Resultados de normalização das categorias de impacte ambiental pela metodologia <i>Environmental Footprint</i> .	61
Figura 5.5 - Resultados da caracterização das categorias de impacte ambiental pela metodologia <i>Environmental Footprint</i> .	62
Figura 5.6 - Comparação dos resultados de caracterização referentes ao processo dissolução/precipitação, deposição em aterro e incineração pela metodologia <i>Environmental Footprint</i> .	66
Figura 5.7 - Resultados da análise de sensibilidade. Comparação entre cenários propostos e cenário base	68

Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Métodos de reciclagem para diferentes origens de resíduos plásticos (J. E. Lee et al., 2025).....	11
Tabela 2.2 - Códigos gerais para advertência de perigo.	22
Tabela 2.3 - Códigos gerais para recomendações de prudência.	23
Tabela 4.1 - Solventes e condições de operação para cada polímero.	33
Tabela 4.2 - Comparação perigos do limoneno e p-cimeno (Aldrich, 2023, Millipore, 2023).....	36
Tabela 4.3 - Temperatura de dissolução Ensaio Laboratorial 1.....	38
Tabela 4.4 - Tempos e temperaturas de dissolução no ensaio laboratorial 2.....	41
Tabela 4.5 - Resultados Ensaio Laboratorial 3.....	42
Tabela 5.1 - Escalabilidade dos processos a nível laboratorial para operações a nível industrial.	52
Tabela 5.2 - Inventário da produção de limoneno, etanol, biometano e digerido a partir de uma tonelada de resíduos citrinos (Pourbafrani et al., 2013).....	56
Tabela 5.3 - Inventário do processo de tratamento de 100 kg de resíduos pelo método dissolução/precipitação.....	57
Tabela A.1 - Compilação da informação relevante do processo de dissolução precipitação referente à análise da bibliografia disponível.	84
Tabela B.1 - Comparação perigos do limoneno e p-cimeno, regulamento REACH	89
Tabela C.1 – Resultados da Normalização das categorias de impacte	90
Tabela D.1 – Resultados da caracterização da comparação entre o processo de dissolução/precipitação, deposição em aterro e incineração	92
Tabela E.1 – Resultados da caracterização dos cenários propostos para análise de sensibilidade	94

Lista de siglas e acrónimos

ABS	Acrilonitrilo Butadieno Estireno
ACV	Avaliação do Ciclo de Vida
CO	Monóxido de Carbono
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DMI	Dimetil Isossorbida
EPS	Espuma de Poliestireno Expandido
EVA	Etileno Acetato de Vinil
GPSS	Poliestireno de Uso Geral
GVL	Gama-Valerolactona
HAP	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
HIPS	Poliestireno de Alto Impacto
ICV	Inventário de Ciclo de Vida
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
NO _x	Óxidos de Azoto
SO _x	Óxidos de Enxofre
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PET	Politereftalato de Etileno
PP	Polipropileno
PPP	Pacto Português para o Plástico
PS	Poliestireno
PUR	Poliuretano
PVC	Policloreto de Vinilo
THP	Tetrahidropirano
XPS	Espuma de Poliestireno Extrudido

1. Introdução

A produção mundial de plásticos registou um crescimento progressivo passando de 234 milhões de toneladas (Mt) em 2000 para 460 Mt em 2019. Em paralelo, a produção de resíduos plásticos duplicou de 156 Mt em 2000 para 353 Mt em 2019. Verificou-se até à década de 1990 um domínio na produção de plásticos pelos países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) da América e da Europa. No entanto, a partir de 2000 constatou-se uma clara expansão da produção na Ásia, em particular na China. Outras regiões como Médio Oriente, África e Eurásia, apresentam igualmente um crescimento gradual de produção de plásticos, ainda que com menor expressão (OECD, 2022a).

A produção de plásticos difere de região para região, em 2025 a Plastics Europe reportou que a China é o maior produtor a nível mundial, com cerca de 34,5% da produção total, seguida pelos restantes países da Ásia (20,1%), pela América do Norte com 16,3% e pela Europa (12%) (Plastics Europe, 2025). No ano de 2022, em termos de consumo de plástico per capita, os Estados Unidos da América apresentaram os valores de consumo mais elevados, cerca de 216 (kg/capita/ano), seguidos do Japão com 129 kg/capita/ano, da China com aproximadamente 90 kg/capita/ano e, por fim, da Europa com um consumo de 86,6 kg/capita/ano (Houssini et al., 2025). Analisando a produção por setor, verifica-se que cada setor apresenta um peso diferente na quantidade dos resíduos produzidos, o setor das embalagens é o que gera mais resíduos, sendo responsável por cerca de 47%, seguido pelo setor têxtil (14%), outros setores industriais (13%), produtos para consumo (12%), transporte (6%), construção (4%) e produtos elétricos/eletrónicos (4%) (Smith & Vignieri, 2021).

Os plásticos devido à sua vasta gama de propriedades, têm vindo a ganhar cada vez mais relevância, substituindo materiais tradicionais como o vidro, a madeira, o metal e o papel. O grande aumento na utilização de plásticos desde 1950 está diretamente associado ao seu elevado número de aplicações e propriedades que apresentam, como baixo custo, baixo peso, boa resistência, boa rigidez e, bom isolamento, o que faz com que seja um material usado em diferentes setores, sendo atualmente indispensável no nosso dia a dia. No entanto, é importante referir que o predomínio de aplicações de curta duração, especialmente no setor

das embalagens, tem levado, nas últimas décadas, a um aumento significativo na sua produção (Pilapitiya & Ratnayake, 2024).

Ao analisar o consumo de plásticos tendo em conta a sua utilização única ou utilização de curta duração, verifica-se que o seu ciclo de vida, em termos temporais, é demasiado curto. Em casos extremos a sua utilização é de apenas de alguns dias, uma realidade que sucede com a maioria dos plásticos usados para embalagens (Bucknall, 2020). A OCDE apresenta no seu relatório que no futuro as aplicações de curta duração dos plásticos (embalagens, produtos de consumo e têxteis) representarão cerca de dois terços da totalidade dos resíduos plásticos gerados, que grande parte dos resíduos serão gerados por países fora da OCDE e que, cerca de 65%, por economias emergentes da Ásia e África (OECD, 2022b).

Por outro lado, o aumento da população e o crescimento da economia mundial terá também influência no consumo dos plásticos. Estima-se que em 2060 a população mundial será 10 mil milhões, apesar da tendência de declínio demográfico na Europa, China e Japão, enquanto em áreas geográficas, como África Subsariana irá ter um grande crescimento populacional. O crescimento populacional, com a melhoria das condições de vida à escala global, aliado ao crescimento económico, é expectável ocorrer mudanças estruturais significativas nos setores de serviço e de produção (OECD, 2022b).

Refere-se ainda que no relatório apresentado pela OCDE em 2022 (OECD, 2022b) a estimativa do uso de plásticos triplicará para 1321 Mt até 2060, referindo que os países da América do Norte, países da OCDE, China e Índia, estarão entre os principais consumidores de plásticos. Apesar da estimativa de aumento de consumo de plástico para todos os setores, este será mais intensivo para os setores das embalagens, indústria automóvel e construção que representam cerca de 60% do consumo total de plástico.

O relatório da OCDE refere ainda projeções relativas à gestão dos resíduos plásticos (OECD, 2022b), estimando-se que estes tripliquem até 2060, passando de 353 Mt em 2019 para 1014 Mt em 2060.

No ano 2019 verificou-se que apenas 9% dos plásticos eram reciclados, 19% eram incinerados e quase 50% foram enviados para aterros. Em 2060 estima-se que apesar de um aumento para 17% da reciclagem da totalidade dos plásticos produzidos, representa ainda assim uma percentagem menor comparando com a incineração e deposição em aterro, que se prevê que seja de 18% e 50% respetivamente. Em 2019 a percentagem dos resíduos com

gestão ambiental incorreta (depositados ou queimados a céu aberto), era cerca de 22% da totalidade dos resíduos gerados, projetando-se que para o ano de 2060 haja uma redução para cerca de 15% (OECD, 2022b).

Os valores atuais de produção e de consumo de plásticos e as previsões para o futuro, revelam uma utilização intensiva deste recurso, que resultará na geração de quantidades significativas de resíduos, que atualmente não estão a ser devidamente recuperados e tratados.

Projeta-se para 2060 um aumento da utilização de plásticos reciclado na totalidade de consumo de plásticos, mas irá representar apenas 12% do consumo total, em que 88% será ainda proveniente de plásticos virgens (OECD, 2022b).

Sendo as taxas de degradação dos plásticos muito lenta, uma garrafa de plástico pode demorar 450 anos até se degradar no ambiente (Chamas et al., 2020), pelo que é necessário aumentar a capacidade de reciclagem deste resíduo, procurando melhorar a eficiência e a sustentabilidade destes processos de forma a recuperar um resíduo que poderá ter um impacto significativo no meio ambiente para as próximas gerações.

O termo reciclagem refere-se às transformações e modificações (tratamentos mecânicos, químicos e valorização energética) aplicados aos resíduos plásticos, com o objetivo de recuperar a matéria-prima ou de os transformar em novos produtos. Atualmente os métodos de reciclagem existentes são classificados em reciclagem primária, secundária, terciária e quaternária (J. E. Lee et al., 2025).

A reciclagem primária e secundária usa como principal tecnologia a reciclagem mecânica, onde a reciclagem primária recupera resíduos pós-industriais resultantes da transformação do plástico, enquanto a reciclagem secundária recupera resíduos plásticos pós-consumo. A reciclagem terciária usa como matéria-prima resíduos pós-consumo, recuperando os resíduos através de um tratamento térmico ou químico, destaca-se a pirólise, solvólise, gaseificação e o hidrocraqueamento como tecnologias mais usadas. Por fim, a reciclagem quaternária consiste na valorização energética dos resíduos pós-industriais e pós-consumo através da sua incineração.

O processo de dissolução/precipitação, objeto do presente estudo, inclui-se nos métodos de reciclagem secundários, com o objetivo de recuperar seletivamente diferentes polímeros numa mistura de resíduos, permitindo ainda a remoção de aditivos e contaminantes presentes

nos polímeros. Desta forma, revela-se como uma tecnologia com elevado potencial, que permite obter polímeros reciclados com propriedades muito próximas aos polímeros virgens.

Com este trabalho pretende-se assim recorrer à metodologia de avaliação do ciclo de vida para comparar o processo de dissolução/precipitação a desenvolver neste trabalho com os processos de deposição em aterro e incineração.

Assim os objetivos específicos para o presente trabalho são os seguintes:

- Pesquisa dos processos de reciclagem dos resíduos plásticos e suas propriedades mecânicas e químicas para realizar uma análise comparativa com o processo em estudo;
- Seleção de solventes, otimização das condições experimentais e ensaios de solubilização dos resíduos de plástico tendo em consideração os riscos e perigos no processo de dissolução/precipitação;
- Proposta de método de separação de diferentes tipos de polímeros pelo processo de dissolução/precipitação;
- Avaliação do ciclo de vida para o processo dissolução/precipitação proposto.

Com o objetivo de oferecer uma visão global e devidamente estruturada do trabalho desenvolvido, apresenta-se de seguida a organização do presente projeto, composta por cinco capítulos:

1. Introdução: Neste capítulo introdutório realiza-se o enquadramento atual do consumo e da reciclagem dos plásticos a nível mundial, incluindo uma breve descrição da categorização dos métodos de reciclagem e uma explicação do método de dissolução/precipitação. São ainda apresentados os objetivos e estrutura do trabalho;
2. Estado da Arte: Neste capítulo é apresentada a classificação e os principais tipos de plásticos existentes, bem como os vários métodos e processos de reciclagem, com destaque para o processo de dissolução precipitação. Com base na revisão bibliográfica é feita uma descrição dos parâmetros técnicos, ambientais e de segurança e saúde no trabalho relevantes para a seleção de solventes. Por fim, apresenta-se o estado da arte de avaliações de ciclo de vida referentes ao processo de dissolução/precipitação.

3. Metodologia: O terceiro capítulo descreve a metodologia utilizada para a seleção da mistura de polímeros a tratar, dos solventes a utilizar e da respetiva sequência de separação da mistura. Sendo ainda apresentada a metodologia adotada na avaliação do ciclo de vida ao processo proposto.
4. Apresentação e Discussão de Resultados Experimentais: No capítulo quarto são apresentados os resultados dos ensaios experimentais realizados e respetiva análise e discussão.
5. Avaliação do Ciclo de Vida do Processo de Dissolução/Precipitação: Neste capítulo apresenta-se os resultados da avaliação de ciclo de vida realizada ao processo de dissolução/precipitação do presente estudo.
6. Conclusões: No último capítulo é apresentado as principais conclusões deste trabalho e recomendações para trabalhos futuros.

2. Estado da Arte

2.1. Economia Circular nos Plásticos

A crescente produção e consumo de plásticos, bem como os seus consequentes impactos ambientais, motivaram a União Europeia a adotar estratégias centradas na economia circular. Os modelos de economia circular consistem na manutenção do valor acrescentado dos produtos pelo maior tempo possível, reduzindo ao mínimo a geração de resíduos e prolongando o seu ciclo de vida. Na prática, este modelo visa a prevenção e a maximização da reutilização e reciclagem dos materiais (European Parliament, 2023).

Em dezembro de 2015, a União Europeia apresentou o primeiro Plano de Ação de Economia Circular, no qual os plásticos já eram identificados como uma área prioritária de intervenção. Nesse plano, foi assumido o compromisso de preparar uma estratégia que abordasse os desafios colocados pelos plásticos ao longo da cadeia de valor e que tenha em conta todo o seu ciclo de vida (European Commission, 2015).

Posteriormente, em 16 de janeiro de 2018, a Comissão Europeia adotou a Estratégia Europeia para os Plásticos na Economia Circular, assente no primeiro Plano de ação de Economia Circular. Esta estratégia tem como objetivo reduzir a utilização de plásticos de utilização única e promover a reciclagem dos resíduos plásticos, envolvendo todos os intervenientes da cadeia de valor e incentivando o investimento em soluções inovadoras, com vista à transição para uma economia de plásticos sustentável. Destaca-se, nesta estratégia, o objetivo de em 2030, todas as embalagens de plástico colocadas no mercado da UE serem reutilizáveis ou poderem ser recicladas de forma economicamente eficiente (European Commission, 2018).

No dia 22 de maio de 2018, o Conselho Europeu adotou um novo pacote de medidas relativo à gestão dos resíduos municipais, estabelecendo novas regras e metas para a reciclagem. No caso das embalagens, foram definidas metas de reciclagem de pelo menos 50% até 2025 e 55% até 2030. Estas medidas visam promover a redução da deposição de resíduos em aterro, promovendo a reciclagem e recuperação dos resíduos (Council of the EU, 2018).

Em 2019, foi lançado o Pacto Ecológico Europeu, com o objetivo de alcançar a neutralidade carbónica até 2050. Este pacto assenta num conjunto de medidas transversais a vários setores

económicos, incluindo a energia, os transportes, a indústria, a agricultura e o financiamento sustentável, destacando-se os seguintes objetivos (European Commission, 2019):

- Neutralidade carbónica;
- Modelo económico baseado na economia circular;
- Promoção de indústrias mais limpas;
- Ambiente mais saudável;
- Agricultura mais sustentável;
- Justiça e equidade climáticas.

No seguimento do Pacto Ecológico Europeu, a Comissão Europeia publicou, no dia 30 de novembro de 2022, um comunicado relativo à revisão da legislação sobre as embalagens e resíduos de embalagens, definindo três objetivos principais (European Commission, 2022):

- Redução de produção de embalagens;
- Restrição de embalagens desnecessárias;
- Promoção de soluções de embalagens reutilizáveis e recarregáveis.

Por fim, em 19 de dezembro de 2024, foi publicado o regulamento (UE) 2025/40, que estabelece as regras relativas às embalagens colocadas no mercado europeu, a gestão dos resíduos de embalagem e medidas de prevenção. Este regulamento tem como objetivo a reincorporação segura de plásticos reciclados nas embalagens, diminuição de utilização de material virgem nas embalagens, impulsionado o objetivo de neutralidade carbónica até 2050 e tornar todas as embalagens economicamente recicláveis até 2030 (European Parliament and the Council of the European Union, 2024).

2.2. Classificação dos Plásticos

Os plásticos podem ser caracterizados de diversas formas, quanto à sua origem, propriedades físico-químicas e aplicabilidade.

Quanto à sua origem os plásticos podem dividir-se em 3 subgrupos: naturais (lenhina, quitina e amido) que podem ser extraídos de fontes naturais (como chifres, âmbar ou carapaças de tartarugas), semissintéticos (polímeros naturais à base de celulose quimicamente modificados) e sintéticos (produzidos por ação do Homem através de processos de transformação, como reações químicas) (Satchanska et al., 2024).

Os plásticos sintéticos podem ser classificados em elastômeros, termoplásticos e termoendurecíveis (Pilapitiya & Ratnayake, 2024). Os elastômeros possuem elevado grau de elasticidade, alguns exemplos são os elastômeros vulcanizados, como a borracha de estireno-butadieno, e os elastômeros termoplásticos, como o poliuretano. Em relação aos termoplásticos, polímeros como o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e o policloreto de vinilo (PVC), podem ser fundidos sob qualquer forma durante o aquecimento e solidificados durante o seu arrefecimento, podendo este processo ser repetido várias vezes mantendo a sua plasticidade. Os plásticos termoendurecíveis com aquecimento contínuo decompõem-se em vez de se deformarem, alguns exemplos de plásticos termoendurecidos são resinas epoxídicas, poliuretano (PUR) e resinas acrílicas (Pan et al., 2020). De acordo com Baltrocchi et al. (2025), em 2022 a produção de plásticos atingiu 400,3 milhões de toneladas, sendo que os termoplásticos representam cerca de 90%.

Com base na sua aplicabilidade os plásticos podem ser divididos em três categorias: plásticos gerais, plásticos de engenharia e plásticos funcionais. Os plásticos gerais, como por exemplo, PE, PP, PS, e PVC, distinguem-se pela sua produção em grande escala, uso numa vasta gama de aplicações, baixo custo, e facilidade na sua moldagem e processamento. Os plásticos de engenharia, por sua vez, apresentam excelentes propriedades (rigidez, tenacidade, resistência à temperatura) possibilitam a substituição de materiais metálicos em engenharia estrutural, alguns exemplos são o policarbonato (PC) e poliamida (PA). Por fim, a classificação de plásticos funcionais está relacionada com propriedades específicas como condutividade elétrica, resistência à radiação/corrosão e permeabilidade magnética (Pan et al., 2020).

Tendo em conta a diversidade de aplicações e propriedades dos diferentes plásticos, torna-se relevante identificar com maior detalhe os principais polímeros utilizados a nível mundial na produção de plásticos, em que cada um apresenta características específicas que o tornam mais adequado para determinadas funções e indústrias.

ABS (Acrilonitrilo Butadieno Estireno) – Polímero termoplástico que apresenta grande resistência ao impacto, rigidez e resistência química, apresenta excelente performance a baixas e altas temperaturas, excelentes propriedades de isolamento elétrico. O ABS é usado em várias aplicações como indústria automóvel, defesa, eletrónica e na produção de brinquedos (Deshmukh et al., 2024).

PE (Polietileno) – É um dos polímeros termoplásticos mais utilizados a nível mundial, representando uma maior produção e um maior consumo. Características como elevada resistência, ductilidade, resistência química, baixa permeabilidade e condutividade elétrica leva a que seja utilizado em vários produtos e aplicações. Existem dois tipos de PE baseado na sua densidade, polietileno de baixa densidade PEBD (sacos de plástico, películas para embalamento de alimentos, garrafas de plástico) e polietileno de alta densidade PEAD (bacias de retenção, piscinas, tanques de armazenamento de água, indústria alimentar) (Burelo et al., 2023).

PP (Polipropileno) – Termoplástico de baixo custo, com excelentes propriedades como resistência térmica, baixa densidade, resistência química, alta temperatura de distorção térmica, rigidez e boa reciclabilidade, faz com que seja um dos polímeros mais utilizados. As suas aplicações vão desde a utilização em ambiente clínico em que há a necessidade de esterilização para novas utilizações a utensílios comuns como bandejas, funis, baldes, garrafas e garrações (Maddah, 2016).

PET (Politereftalato de etileno) – Polímero amplamente utilizado na indústria da embalagem, características como boa resistência, baixo custo, bom isolamento e compatível com as exigências em termos de segurança alimentar. Estas propriedades do PET levam a que seja o polímero mais utilizado nas embalagens de refrigerantes, água, bebidas energéticas, chás gelados e sendo também muito utilizado em embalagens de bebidas mais sensíveis, como cerveja, vinho, sumo e até medicamentos (Sarda et al., 2022).

PS (Poliestireno) – O PS é conhecido pela sua baixa densidade, alta transparência, brilho e ausência de cor e facilidade na sua produção. Este polímero apresenta-se sob a forma de poliestireno de uso geral (GPSS), poliestireno de alto impacto (HIPS), espuma de poliestireno extrudido (XPS) e espuma de poliestireno expandido (EPS). O PS é utilizado nomeadamente em embalagens, materiais de construção e dispositivos médicos (Singh et al., 2025).

PVC (Policloreto de vinilo) – O PVC é o terceiro polímero mais produzido a seguir ao PE e ao PP. Muito utilizado na construção (produção de portas, perfis, janelas), em tubagens de água potável e águas residuais, isolamento de fios e cabos e dispositivos médicos. É um polímero muito versátil, leve, muito durável, de baixo custo e de fácil produção (Zhang et al., 2024).

PC (Policarbonato) – Polímero com elevada resistência ao impacto, alta transparência, rigidez, resistência à deformação térmica e resistência à deformação e boas propriedades de isolamento elétrico. Devido à sua versatilidade é utilizado em várias aplicações, como vidros à prova de bala, discos compactos (CD), faróis para automóveis, luminárias de exterior e aplicações na indústria médica (Suárez-Macías et al., 2020).

2.3. Métodos de Reciclagem

Os métodos de reciclagem podem ser classificados em quatro categorias:

- Reciclagem primária consiste na recuperação/reciclagem de excedentes de matéria-prima ou resíduos resultantes do processo industrial de fabrico de produtos plásticos. Trata-se de um processo que funciona em ciclo fechado, no qual são valorizados resíduos pós-industriais que podem ser reaproveitados no mesmo âmbito da sua origem (J. E. Lee et al., 2025);
- Reciclagem secundária, processo que utiliza como matéria-prima resíduos de plástico pós-consumo (resíduos urbanos, rurais e resíduos pós-industriais) e considera-se um processo em ciclo aberto. Antes de serem reciclados, em função das suas características, estes resíduos necessitam de passar por diferentes etapas de pré-tratamentos, como separação, a lavagem, a trituração e a moagem. O material resultante pode apresentar propriedades mecânicas inferiores ao produto original, o que pode resultar numa aplicação diferente da original (Beghetto et al., 2021);
- Reciclagem terciária engloba processos para quebra da estrutura do polímero em monómeros através de um tratamento térmico ou químico. Este método permite a remoção de impurezas e contaminantes, originando um material com elevado grau de pureza com propriedades equivalentes ao material virgem. No entanto, estes processos são mais complexos e consumidores de energia, para serem usados a uma escala industrial estão dependentes de novas tecnologias que possibilitem a redução do consumo de energia, simplificação das etapas de purificação e diminuição dos custos associados (Umdagas et al., 2025);
- Reciclagem quaternária, consiste na combustão na presença de oxigénio da mistura de plásticos a tratar (Karrech & Zhou, 2025). A incineração dos plásticos permite a recuperação de parte da energia térmica resultante no processo visto que a oxidação dos plásticos é uma reação exotérmica, sendo o poder calorífico dos plásticos comparável a combustíveis líquidos fósseis. Outra vantagem será a redução do

volume de resíduos encaminhados para aterro, uma vez que os termoplásticos são volatilizados a temperaturas iguais ou superiores a 500 °C (Makarichi et al., 2018). Durante a incineração dos plásticos poderá ocorrer a emissão de poluentes como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não queimados, compostos orgânicos voláteis (COV), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) e de outros poluentes atmosféricos, como os óxidos de azoto (NOx) e os óxidos de enxofre (SOx). Estas emissões atmosféricas estão associadas a problemas ambientais graves com efeitos na saúde humana e, contribuem para o aumento das emissões de gases com efeito de estufa (T. Lee et al., 2025).

Na Tabela 2.1 apresenta-se um resumo dos métodos de reciclagem e as suas principais características.

Tabela 2.1 - Métodos de reciclagem para diferentes origens de resíduos plásticos (J. E. Lee et al., 2025).

Método de reciclagem	Processo	Origem resíduo plástico	Características
Primário	Reciclagem mecânica	Pós-industrial	Ciclo fechado; eficiência de custos; eficiência de recuperação de resíduos.
Secundário	Reciclagem mecânica	Pós-consumo	Ciclo aberto; produtos reciclados de qualidade inferior. Necessário realizar pré-tratamento.
Terciário	Reciclagem Química	Pós-consumo	Produtos reciclados de alta qualidade; Custos elevados devido ao uso de solventes e catalisadores

Método de reciclagem	Processo	Origem resíduo plástico	Características
Quarternário	Recuperação Energia	Pós-industrial Pós-consumo	Produção de energia pelos combustíveis e óleos produzidos; Emissão de poluentes e toxinas

A reciclagem mecânica, devido à sua maturidade tecnológica e aos custos relativamente baixos, constitui a via mais amplamente utilizada. No entanto, a sua eficácia está dependente da qualidade e homogeneidade dos fluxos de resíduos a tratar, o que limita o processamento de mistura de plásticos complexas ou com níveis significativos de contaminação. Por outro lado, a reciclagem química tem emergindo como uma alternativa complementar às tecnologias convencionais, destacando-se pela capacidade de tratamento de misturas heterogêneas e contaminadas, permitindo a obtenção de polímeros ou matérias-primas secundárias com elevada pureza. Apesar desse potencial, esta tecnologia ainda apresenta grandes desafios, nomeadamente ao nível dos consumos energéticos, custos operacionais e a escalabilidade a nível industrial (J. E. Lee et al., 2025).

2.3.1. Reciclagem Mecânica

Na reciclagem mecânica, a mistura de resíduos é sujeita a um pré-tratamento, sendo os plásticos reciclados, tipicamente por extrusão. O pré-tratamento pode envolver triagem automática e manual, trituração, lavagem e secagem. A extrusão consiste na alimentação dos flocos de plásticos numa extrusora, que vai empurrando os flocos num cilindro aquecido, fundindo o plástico para no final este ser arrefecido e cortado em pellets (Beghetto et al., 2021).

Durante o processo de trituração e extrusão pode ocorrer a quebra e formação de novas ligações entre os polímeros afetando as suas propriedades física e químicas, resultando num plástico com piores propriedades mecânicas. Adicionalmente, a presença de impurezas e/ou contaminantes na mistura inicial de plásticos a reciclar podem também contribuir para a potencial alteração das propriedades físico-mecânicas.

Este processo na reciclagem de termoplásticos pode ser repetido várias vezes, visto que estes plásticos fundem quando aquecidos e endurecem quando arrefecidos. O mesmo não acontece com os plásticos termoendurecíveis que quando aquecidos sofrem reações químicas irreversíveis que alteram as suas propriedades.

Para a obtenção de plásticos reciclados com maiores graus de pureza terá de haver uma análise entre custos e benefícios, que se poderá traduzir na realização de mais etapas de separação e purificação do plástico reciclado ou em novos métodos de reciclagem, que possibilitem a reciclagem de materiais complexos como embalagens multicamadas ou compósitos reforçados com fibras que não são devidamente triados pelos processos atuais de triagem.

Uma alternativa ao processo clássico de reciclagem mecânica é o método de dissolução/precipitação, que constitui o objeto de estudo do presente projeto. Este processo baseia-se na dissolução seletiva dos polímeros num solvente específico, e posterior precipitação por arrefecimento ou por adição de um anti-solvente (Y.-B. Zhao et al., 2018). Segundo Weeden et al. (2015), é possível a reciclagem de plásticos com um elevado rendimento (> 95%) e elevado grau de pureza comparáveis com a matéria-prima virgem, através da utilização de solventes. Além disso possibilita a remoção de aditivos, como pigmentos, aumentando significativamente a eficiência global na reciclagem mecânica dos plásticos, promovendo a separação seletiva dos polímeros e a remoção de contaminantes presentes nas misturas de plásticos a reciclar (S. Chen & Hu, 2024).

2.3.2. Reciclagem Química

A reciclagem química permite converter resíduos plásticos em matéria-prima para repolimerização em novos polímeros ou usados noutros processos químicos. Existem vários processos na reciclagem química, sendo os métodos mais comuns a pirólise, solvólise, gaseificação e o hidrocrackeamento. Estas tecnologias ainda não são usadas em grande escala pela necessidade de grandes investimentos em novas unidades de reciclagem para que se atinjam os volumes de reciclagem necessários para ser economicamente viável (Bucknall, 2020).

A pirólise é um processo de decomposição térmica conduzido entre 300 e 700 °C, que promove a decomposição dos polímeros plásticos, não ocorrendo reações de combustão devido à ausência de oxigénio no processo, resultando deste processo, o óleo de pirólise

(combustível renovável), o gás de síntese e o carvão sólido (Hasan et al., 2025). A composição da mistura destes elementos depende de vários fatores como: temperatura do processo, tempo, presença de um catalisador, o tipo de reator, os tipos de plásticos e impurezas presentes na mistura de resíduos a tratar. Por exemplo, a presença de PE conduz à formação de alcanos, o PP à formação de alcenos e, no caso do PS aumenta a produção de compostos aromáticos. Por fim é possível converter os produtos líquidos deste processo (ceras) em hidrocarbonetos leves dentro da gama da gasolina ou gasóleo através da seleção de um catalisador adequado (Martínez-Narro et al., 2024).

A solvólise é um processo químico de decomposição ou despolimerização de plásticos em oligómeros ou monómeros através de solventes ou reagentes químicos dissolvidos nestes (bases, ácidos, álcoois, etc.). O processo está muito limitado a polímeros formados por policondensação e que contenham heteroátomos (azoto ou oxigénio) na sua cadeia principal, uma vez que este processo se revela pouco eficaz para ligações simples de C-C. Este processo é conduzido com temperaturas entre 150 °C e 300 °C, sendo que após a separação dos produtos do solvente utilizado, estes podem ser utilizados para produzir o polímero original ou como matéria-prima para outros produtos químicos (Maisels et al., 2022).

A gaseificação é um processo termoquímico que ocorre na presença de um agente de gaseificação, como o ar, oxigénio ou vapor, o qual permite converter os plásticos num gás síntese rico em hidrogénio (S. Chen & Hu, 2024). Durante este processo, ocorre a oxidação parcial a cerca de 700 °C utilizando um agente oxidante resultando na produção de gás de síntese composto por hidrogénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, azoto e metano. Este gás poderá ser utilizado como combustível, ou como matéria-prima para a síntese de outros produtos químicos como metanol, éter dimetílico, biocombustíveis, gás natural sintético ou hidrogénio (Ayuso-Díaz et al., 2025).

O hidrocraqueamento consiste num processo conduzido numa atmosfera de hidrogénio, que transforma plásticos de cadeia longa em moléculas de cadeia curta, com temperaturas entre 250 °C e 450 °C. Uma das vantagens deste processo é a capacidade de remover átomos de cloro, bromo e flúor, frequentemente presentes nos resíduos plásticos, produzindo assim um óleo de maior qualidade. Este óleo pode ser usado diretamente para produção de energia sem a necessidade de processamento adicional (S. Chen & Hu, 2024).

2.4.Dissolução/Precipitação

O processo por dissolução/precipitação consiste no tratamento de resíduos plásticos contendo aditivos (como por exemplo os pigmentos responsáveis pela cor do plástico) e impurezas, pela dissolução dos vários polímeros presentes na mistura que se pretende tratar, com o objetivo de se obter um produto de qualidade muito semelhante ao material virgem. Este método consiste na seleção de um solvente capaz de dissolver o polímero alvo ou todos os polímeros presentes na mistura à exceção do polímero alvo, em que os aditivos e impurezas são filtradas, e os polímeros são recuperados por adição de um anti-solvente ou por precipitação do polímero através da redução da temperatura da solução, de acordo com o seguinte (Arena & Ardolino, 2022):

1. Utilização de apenas um solvente, removido por evaporação;
2. Utilização de apenas um solvente, com arrefecimento da mistura para indução da precipitação do polímero, que é depois removido por filtração;
3. Utilização de um solvente forte com uma solubilidade positiva com o polímero alvo e um solvente fraco (anti-solvente) com uma solubilidade negativa com o polímero alvo, que é utilizado para precipitar o polímero, que é depois removido por filtração.

O método de dissolução/precipitação é um processo físico, que quando comparado com os processos de reciclagem mecânica convencionais, apresenta como uma das principais mais-valias a elevada seletividade na recuperação de diferentes polímeros numa mistura. Este processo permite, por exemplo, a recuperação dos vários polímeros presentes em embalagens multicamadas. Sendo um processo físico que não envolve reações químicas, a principal fonte possível de degradação do polímero é a utilização de temperaturas elevadas.

Nos processos de dissolução e precipitação dos polímeros, os materiais não solúveis, tais como pigmentos, podem ser removidos da solução por filtração (Arends et al., 2012), enquanto as impurezas e os aditivos solúveis (tais como retardadores de chama bromados, ftalatos e estabilizadores) são eliminados por destilação (Schlummer et al., 2016).

O solvente e o anti-solvente devem ser recuperados para reutilização no processo. Como se pode observar na Figura 2.1, quando se utiliza apenas um solvente, a sua remoção é realizada por evaporação, nos casos de se recorrer a um solvente e um anti-solvente, a sua remoção ocorre por desvolatilização. O consumo de energia e o tempo decorrido pode ser bastante superior para solventes com pontos de ebulição elevados (Vollmer et al., 2020).



Figura 2.1 - Processo de dissolução/precipitação com apenas um solvente e solvente + anti-solvente. Adaptada de (Vollmer et al., 2020).

Atualmente, diversos estudos demonstram a aplicabilidade deste processo. Por exemplo, no trabalho realizado por Sánchez-Rivera et al. (2025) foi desenvolvido um processo de dissolução/precipitação que permitiu a separação de 10 polímeros diferentes de uma mistura de resíduos pós-industrial, com taxas de recuperação dos polímeros superiores a 89%. No estudo realizado por Wong et al. (2024), este método foi aplicado a materiais rejeitados do processo de reciclagem de embalagens da Tetra Pak, constituídas por PE, PET, alumínio e cartão, cujo resultado demonstrou obtenção de taxas de recuperação para o PE superiores a 90%. De realçar que neste caso específico foi utilizado um solvente verde, o p-cimeno. Outro estudo, desenvolvido por Cavalcante et al. (2022), verificou-se a utilização do p-cimeno para a recuperação do PP nas máscaras cirúrgicas, procurando uma solução para o tratamento das grandes quantidades deste equipamento de proteção resultantes do período de pandemia de COVID-19, tendo-se conseguido obter taxas de recuperação do PP cerca de 90%. No estudo de Ferreira et al. (2022), pretendia-se a remoção de corantes do PEAD por dissolução/precipitação para aumentar a qualidade dos polímeros reciclados, revelando uma mais-valia deste processo na remoção de aditivos/impurezas presentes nos polímeros reciclados. Neste trabalho foi utilizado o limoneno, um solvente verde. Estes são alguns exemplos do estado atual de desenvolvimento deste processo, que reforça o enorme potencial na recuperação de polímeros em mistura de resíduos diferentes (como embalagens multicamada e resíduos pós-industriais), bem como na remoção de aditivos/impurezas presentes nos resíduos de plástico.

2.5. Seleção de Solventes

No processo de dissolução/precipitação a solubilidade do solvente selecionado não é o único fator limitante do processo. Parâmetros como a toxicidade do solvente, o tempo necessário para dissolução do polímero, viscosidade, custos e a forma final obtida do polímero devem ser considerados, de forma a definir-se um processo viável para aplicação prática em escala industrial (Y.-B. Zhao et al., 2018). Segundo Y. B. Zhao et al. (2017) num estudo realizado para reciclar o PS, PC, e ABS, estes fatores foram tidos em conta. Na seleção de solventes com base na sua solubilidade deve-se garantir que o solvente selecionado dissolve apenas o polímero alvo, ou seja, os restantes polímeros não podem ser dissolvidos, uma vez que este fator pode variar consoante a composição de plásticos na mistura a tratar. Solventes de maior perigosidade, apesar da sua capacidade para dissolver os polímeros devem ser substituídos por solventes com menos efeitos nefastos para o ambiente, segurança e saúde dos utilizadores. Em termos de viscosidade da solução é necessário garantir as condições ideais de mistura, tempos de dissolução muito elevados torna o processo impraticável a nível industrial. Por fim a forma do polímero final, grão, pó ou fibras também influencia o seu valor económico em comparação com o polímero virgem.

A relação entre solvente e polímero é a base do processo de dissolução/precipitação, sendo essencial a seleção de um solvente com parâmetros de solubilidade compatíveis com o polímero alvo, de forma a promover a sua dissolução. O método Hansen com base nos parâmetros de solubilidade, revela-se como uma excelente ferramenta para prever com elevada precisão a solubilidade dos polímeros em determinados solventes (Aparício et al., 2025).

2.5.1. Método de Hansen

A solubilidade/compatibilidade de um polímero num solvente pode ser verificada através do método de Hansen. De acordo com Sánchez-Camargo et al. (2019) este método consiste na quantidade de energia necessária para separar as moléculas umas das outras, denominada de energia de coesão (E). Segundo este método, a energia é a soma de 3 tipos de interações intermoleculares envolvidas na solubilidade: dispersão (E_D), polar (E_P) e ligação hidrogénio (E_H), ((Equação 1):

$$E=E_D+E_P+E_H$$

(Equação 1)

Ao dividir pelo volume molar (V) obtém-se a densidade de energia coesiva (Equação 2):

$$\frac{E}{V} = \frac{E_D}{V} + \frac{E_P}{V} + \frac{E_H}{V}$$

(Equação 2)

A densidade de energia coesiva mais conhecida por parâmetro de solubilidade δ (Equação 3), onde:

$$\delta^2 = \frac{E}{V}$$

(Equação 3)

Assim, obtém-se assim a fórmula para os parâmetros de solubilidade de Hansen (Equação 4):

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

(Equação 4)

O parâmetro R_a representa a “distância” de solubilidade (afinidade) entre duas substâncias, um soluto (polímero) e um solvente, com base nas 3 interações de cada uma das substâncias (Equação 5), definido do seguinte modo:

$$(R_a)^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2$$

(Equação 5)

O parâmetro R_0 corresponde ao raio da esfera de solubilidade do soluto no espaço tridimensional definido pelos parâmetros de solubilidade de Hansen. Este parâmetro representa o espaço no qual o solvente é compatível com o soluto. A determinação de R_0 é realizada experimentalmente, através de ensaio de solubilidade de um determinado soluto em diferentes solventes com parâmetros de Hansen conhecidos.

Com o valor de R_0 e o valor de R_a determinado, calcula-se o valor de diferença de energia relativa (RED), através da fórmula R_a/R_0 , obtendo-se o grau de solubilidade do polímero no solvente, em que:

- RED < 1, solúvel e compatibilidade alta, solvente forte;

- $RED > 1$, não solúvel e compatibilidade baixa, solvente fraco;
- $RED = 1$, parcialmente solúvel, condição de fronteira.

É importante salientar que os solventes identificados através do método de Hansen devem ser comprovados experimentalmente (Weeden et al., 2015). Este método não contempla as interações electrostáticas e dipolos induzidos, e consequentemente solventes com valores de $RED > 1$ poderão ser solventes fortes e o contrário também poderá ocorrer.

2.5.2. Critérios de Ambiente e Segurança

Como referido anteriormente, a escolha do solvente mais adequado para maximizar a eficiência da dissolução dos plásticos depende de vários fatores técnicos que influenciam a eficácia do processo de reciclagem nos resíduos a tratar. No entanto, é fundamental considerar solventes que garantam maior segurança e saúde no trabalho, que apresentem menor impacto ambiental, contribuindo assim para procedimentos de reciclagem mais sustentáveis, tanto do ponto de vista da saúde ocupacional, ambiental, assim como económico (Keith et al., 2007).

Na pesquisa realizada por Prat et al. (2014) são enumerados vários guias de seleção de solventes utilizados por grandes grupos farmacêuticos que auxiliam os utilizadores na seleção de solventes verdes com base em critérios ambientais, de segurança e saúde.

A Pfizer, no seu guia, classifica os solventes em três categorias: preferíveis, utilizáveis e indesejáveis (Alfonsi et al., 2008).

A Sanofi publicou um guia semelhante, no qual agrupou os solventes em quatro categorias: recomendados, substituição aconselhável, substituição necessária e utilização proibida (Prat et al., 2013).

A AstraZeneca apresenta uma tabela com quarenta e seis solventes com base em dez critérios, dois para a segurança, um para saúde e sete critérios associados ao impacto ambiental, incluindo a avaliação do ciclo de vida. A avaliação do solvente é realizada através de uma pontuação de 1 a 10, associada a um código de cores (verde, amarelo e vermelho) para facilitar a interpretação dos resultados.

A GlaxoSmithKline apresenta um guia idêntico ao da AstraZeneca, com dois critérios de segurança, um critério de saúde e 3 critérios de ambiente (Henderson et al., 2011).

Por fim, destaca-se ainda o guia de solvente do Green Chemistry Institute – Pharmaceutical Roundtable, que apresenta a mesma estrutura dos guias da GlaxoSmithKline e da AstraZeneca, com um critério de segurança, um de saúde e três critérios ambientais.

Apesar de constituírem uma ferramenta útil na avaliação da segurança e desempenho dos solventes, estes guias industriais apresentam limitações, uma vez que não contemplam todos os solventes disponíveis. Assim, torna-se necessário enquadrar a seleção de solventes numa perspetiva mais abrangente, baseada nos princípios da Química Verde. Segundo Warner et al. (2004) o conceito de Química Verde consiste no desenvolvimento e aplicação de novas substâncias e de processos que visam eliminar/reduzir os riscos intrínsecos, em vez de apenas os mitigar através da redução da exposição aos mesmos.

A abordagem da Química Verde pode ser resumida em 3 pontos essenciais (Anastas & Eghbali, 2010):

1. Aplicação do conceito de Química Verde em todas as fases do ciclo de vida dos produtos químicos;
2. Desenvolvimento de produtos e processos de forma a reduzir o seu risco intrínseco;
3. O conceito de Química Verde assenta num sistema coeso de princípios ou critérios de design.

Os doze princípios da Química Verde foram desenvolvidos em 1998 por Paul Anastas e John Warner, e focam-se em todos os aspetos do ciclo de vida de um dado processo ou produto. Esta abordagem considera desde a escolha e utilização das matérias-primas até à eficiência e segurança da transformação, toxicidade e biodegradabilidade de todos os produtos utilizados, com o objetivo de desenvolver processos e produtos mais sustentáveis (Anastas & Eghbali, 2010):

1. Prevenção de resíduos;
2. Maximizar a utilização de todos os materiais utilizados no processo;
3. Síntese química com menos riscos;
4. Conceção de produtos químicos mais seguros;
5. Solventes e substâncias auxiliares menos perigosas;
6. Processo mais eficiente energeticamente;
7. Utilização de matérias-primas renováveis;
8. Reduzir derivativos;

9. Optar tanto quanto possível por reagentes catalisadores;
10. Seleção de produtos químicos que não persistam no ambiente;
11. Análise em tempo real de prevenção da poluição;
12. Prevenção de acidentes através de química inerentemente segura.

Complementando a abordagem apresentada pelos 12 princípios da Química Verde, o conceito de extração verde define-se como “*o desenvolvimento e conceção de processos de extração nos quais reduzem o consumo de energia, permitindo o uso de solventes alternativos e produtos naturais renováveis, assegurando assim um produto seguro e de alta qualidade*” (Chemat et al., 2012).

Os seis princípios de extração verde são:

1. Inovação na seleção e utilização de recursos vegetais renováveis;
2. Utilização de solventes alternativos, dando prioridade a solventes de origem agrícola ou água;
3. Redução do consumo de energia através da valorização energética e a utilização de técnicas inovadoras;
4. Produção de coprodutos em vez de resíduos, com vista à sua integração na biorrefinação;
5. Redução do número de operações e promoção de processos seguros, robustos e controlados;
6. Obtenção de um produto final biodegradável sem contaminantes.

Em 2007, Capello, Fischer e Konrad Hungerbuhler do ETH Zurich, definiram o conceito de solvente verde com base numa avaliação de parâmetros relacionados com o ambiente, a segurança, saúde no trabalho e o consumo energético (Capello et al., 2007). Com base nesta abordagem e de acordo com os 12 princípios da Química Verde, considera-se um solvente “verde” quando apresenta as seguintes propriedades (Calvo-Flores et al., 2018):

- Origem da matéria-prima é renovável;
- Disponível em larga escala;
- Preço competitivo comparando com solventes convencionais;
- Reciclabilidade através de processos ecoeficientes;
- Disponibilidade sem ser necessário recorrer a processos de purificação consumidores de energia;

- Desenvolvidos através de processos com elevada eficiência na utilização de materiais e energia;
- Baixa toxicidade para minimizar riscos quando manipulado, descartado e quando usado em produtos para consumo;
- Alta biodegradabilidade sem produzir substâncias tóxicas;
- Propriedades e desempenho semelhante a solventes convencionais;
- Termicamente e electroquimicamente estáveis durante os processos;
- Não inflamável;
- Fácil transporte e armazenamento.

Contudo, a aplicação prática destes princípios deve também considerar o enquadramento legal vigente. Na União Europeia, a utilização de produtos químicos é regulada pelo regulamento (CE) n.º 1907/2006 (European Parliament and of the Council, 2006) com o objetivo de assegurar um elevado nível de proteção da saúde humana e do ambiente contra os riscos que podem ser causados por substâncias químicas, na cadeia de fornecimento, por parte dos diferentes intervenientes (fabricantes, importadores e utilizadores). Através dos processos de Registo, Avaliação, Autorização e Restrição, o regulamento REACH garante ao utilizador o acesso à informação detalhada e adequada das substâncias químicas que utilizam (Agência Portuguesa do Ambiente, 2025).

Por outro lado, o Regulamento (CE) n.º 1272/2008, relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas, estabelece os critérios para identificar os perigos das substâncias químicas e misturas, e define a forma como essa informação deve ser comunicada. Quando uma substância ou mistura é classificada como perigosa, esta deve ser rotulada de forma a identificar os perigos antes de ser manuseada, considerando as advertências de perigo (H) e recomendações de prudência (P) como se pode verificar na Tabela 2.2 e Tabela 2.3, respetivamente.

Tabela 2.2 - Códigos gerais para advertência de perigo.

Códigos	Advertências de perigo
H200-H299	Perigos físicos
H300-H399	Perigos para a saúde
H400-H499	Perigos para o ambiente

Tabela 2.3 - Códigos gerais para recomendações de prudência.

Códigos	Recomendações de prudência
P100-P103	Geral
P200-P284	Prevenção
P300-P391	Resposta
P400-P420	Armazenamento
P501	Eliminação

2.6. Avaliação do Ciclo de Vida

A avaliação do ciclo de vida (ACV) baseada nas normas internacionais ISO 14040 e ISO 14044, é um método que permite analisar as fases do ciclo de vida de um produto ou processo, com o objetivo de reconhecer e identificar oportunidades de melhoria para reduzir o seu impacto ambiental. A ACV aborda os aspetos e impactos ambientais de um processo ou produto, analisando o ciclo de vida desde a aquisição de matérias-primas, produção, utilização, tratamento em fim de vida, reciclagem e eliminação final, evidenciando aspetos como utilização de recursos ou impactos ambientais de emissões para a água, ar e solo.

Recorrendo à ACV é possível determinar e comparar os potenciais impactos ambientais do processo de dissolução/precipitação com outras formas ou processos de reciclagem ou outros destinos para uma mistura de resíduos plásticos. O estudo de Carrieri et al. (2025) apresenta uma ACV para a separação seletiva dos polímeros PEBD e etileno acetato de vinil (EVA), bem como a remoção do carbono negro e dióxido de titânio (pigmentos), presentes numa mistura de filme de plásticos usados na indústria agrícola. Neste estudo, os solventes utilizados foram o xileno e limoneno. Após a dissolução dos polímeros nos solventes, realizou-se uma primeira filtração a 90 °C para remover os pigmentos presentes na solução. De seguida, a temperatura foi reduzida até aos 40 °C, permitindo a precipitação seletiva do PEBD, que foi então separado por filtração. Por fim a solução restante foi arrefecida até à temperatura ambiente promovendo a precipitação do EVA, que foi igualmente removido por filtração. Quanto à metodologia da ACV, a unidade funcional adotada foi 1 kg de resíduos de plástico filme agrícola, de forma a avaliar o impacto do tratamento deste tipo de resíduos com o processo de dissolução/precipitação. Foi utilizada a base de dados Ecoinvent (versão 3.9.1) e metodologia de avaliação de impacto *Environmental Footprint* (versão 3.1). Os

resultados da ACV demonstraram que, quando comparado com a incineração com recuperação de energia, o processo de dissolução/precipitação permite reduzir o potencial de alterações climáticas em cerca de 18%, na comparação dos parâmetros viscosidade e temperatura de dissolução entre os dois solventes verificou-se níveis de viscosidade e temperaturas de dissolução superiores para o limoneno quando comparando com o xileno. Quanto à análise das taxas de recuperação dos polímeros foram próximas de 98% para o EVA e o PBED, tendo os polímeros apresentado baixos níveis de contaminação e características muito próximas aos polímeros virgens, no entanto o PEBD apresentou níveis superiores de contaminação com solvente (cerca de 10% da massa medida no final) quando comparado com o EVA. No caso dióxido de titânio após uma etapa de purificação, este apresentou níveis de purezas a rondar os 99%.

A investigação de Sánchez-Rivera et al. (2023) apresenta dados referentes ao processo de reciclagem de dissolução/precipitação e respetivo potencial de impacte ambiental, para a recuperação dos polímeros PE, PET, PU e copolímero de Etileno e Álcool Vinílico (EVOH) numa embalagem multicamada, utilizando como solventes o dodecano, dimetilsulfóxido e gama-Valerolactona. Através do processo de dissolução/precipitação obtiveram taxas de recuperação médias para os polímeros de cerca de 86 %. A unidade funcional definida nesta ACV foi a produção de 1 kg de plástico filme multicamada, de forma a comparar os impactes na produção de 1 kg de plástico por processos convencionais com o processo de dissolução/precipitação. A base de dados utilizada no estudo foi Ecoinvent 3.6, com o sistema de classificação “cut-off”, e a metodologia de avaliação de impacte *Environmental Footprint* (versão 3.1). Os resultados demonstraram que para 1 kg de polímero recuperado pelo processo de dissolução/precipitação, o impacte ambiental em termos de alterações climáticas foi cerca de 60% inferior quando comparado com a produção de 1 kg de polímero virgem.

No trabalho desenvolvido por Arena & Ardolino (2022) foi realizada uma análise comparativa entre diferentes métodos de tratamento de resíduos, nomeadamente a valorização energética por combustão com e sem captação de CO₂, deposição em aterro, pirólise catalítica, dissolução/precipitação e extração por fluido supercrítico. A análise incidiu sobre misturas de plásticos provenientes de resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos (PP, ABS, PC e HIPS), veículos de fim de vida (PE e PP) e resíduos de construção e demolição (PVC), tendo isso definida como unidade funcional da ACV o tratamento de uma tonelada de resíduos plásticos. Na ACV foi utilizada a versão 3.6 da base

de dados da Ecoinvent e o método de avaliação de impacto selecionado foi o Impact 2002+. Os resultados demonstraram que o processo de dissolução/precipitação para a reciclagem de uma tonelada de resíduos de PC e ABS, apresenta uma redução de emissões de 2 t CO₂, eq quando comparado com deposição em aterro e valorização energética com captação de CO₂, e mais de 3 t CO₂, eq quando comparado com valorização energética sem captação de CO₂, o que representou uma redução de cerca de 30 %. Adicionalmente foi ainda analisado a emissão de compostos com potencial cancerígeno, onde demonstraram reduções entre 100 a 700 kg C₂H₃Cl, eq por tonelada quando comparada com a deposição em aterro, o que representou uma redução de cerca de 80%. Estes resultados evidenciam a capacidade deste processo em obter polímeros reciclados com uma qualidade muito próxima ao polímero virgem, evitando emissões associadas à sua produção. Este benefício foi particularmente evidente nos resultados relativos ao PVC, este processo revelou-se como um método de tratamento relevante, ao apresentar um desempenho ambiental superior comparando com os restantes processos em estudo.

3. Metodologia

A metodologia no presente estudo encontra-se estruturada em várias fases sequenciais, definidas com o objetivo de identificar os polímeros a recuperar, selecionar os solventes e as condições operatórias necessárias à configuração do processo de dissolução/precipitação, integrando no final a avaliação dos impactes ambientais através de uma ACV.

Numa primeira fase, será definida a composição da mistura de plásticos a tratar. Para tal, proceder-se-á à análise de fontes bibliográficas, com o objetivo de caracterizar o panorama atual de consumo de plásticos em Portugal e identificar os polímeros com maior representatividade.

Numa segunda etapa, será realizada uma revisão da literatura disponível relativa aos processos de dissolução/precipitação, com o intuito de identificar, para cada polímero em estudo, os solventes utilizados, respetiva origem (renovável ou fóssil), as condições de dissolução e os métodos de precipitação. Esta informação será compilada numa folha de cálculo e posteriormente utilizada para definir o fluxograma do processo a implementar.

Com base na informação obtida, proceder-se-á à seleção dos solventes, em que serão considerados critérios técnicos, ambientais e de segurança. Os critérios ambientais e de segurança basear-se-ão nos princípios da química verde, nas informações constantes de guias de seleção de solventes e na legislação aplicável em matéria de ambiente, segurança e saúde no trabalho.

Na fase seguinte, será desenvolvida a parte experimental, que incluirá a realização de ensaios exploratórios destinados a validar a capacidade de dissolução dos solventes selecionados, determinar intervalos de temperatura de dissolução e avaliar as taxas de recuperação para cada polímero. Esta fase permitirá definir a sequência das várias operações unitárias do processo de dissolução/precipitação.

Por fim, será realizada a ACV, com vista à quantificação e avaliação dos potenciais impactes ambientais associados ao processo proposto.

De seguida apresenta-se a metodologia aplicada aos ensaios laboratoriais (parte experimental dos ensaios exploratórios) e à ACV do presente caso de estudo.

3.1. Definição do Processo de Tratamento – Ensaaios Laboratoriais

3.1.1. Materiais e Equipamentos

O PS, PEBD, PEAD e PP para os ensaios laboratoriais foram obtidos a partir de amostras de embalagens plásticas de uso doméstico. Os solventes utilizados foram o D-limoneno, 96% (CAS: 5989-27-5) e o p-cimeno, 99+% (CAS: 99-87-6) adquiridos à Thermo Scientific. Os anti-solventes utilizados foram o etanol, 96% (CAS: 64-17-5) adquirido à Manuel Vieira & C^a (Irmão) Sucrs, Lda e a água desionizada. Foi ainda utilizado o etilenoglicol como fluido térmico intermediário, de forma a assegurar a homogeneidade da temperatura durante o processo de dissolução. Os equipamentos/materiais utilizados nos ensaios laboratoriais foram os seguintes:

- Balança KERN;
- Balança Precisa 262SMA-FR;
- Copo de vidro de 150 mL;
- Agitadores magnéticos;
- Vidros de relógio;
- Tinas de metal;
- Placas de aquecimento SELECTA, AGIMATIC-N;
- Termómetros de mercúrio;
- Funis;
- Suportes universal de laboratório;
- Bomba de vácuo ROCKER 300C;
- Kitasato;
- Funil de Büchner;
- Filtros de fibra de vidro com diâmetro 47 mm e 0,7 µm de porosidade, da marca Frilabo (ref. 7.970 106);
- Estufa Heraeus, modelo D-6450 Hanau.

3.1.2. Métodos Experimentais

Dissolução

Os plásticos foram previamente cortados em pequenos pedaços, com dimensões de cerca de 5 x 5 mm no ensaio laboratorial 1 e 3 x 3 mm nos ensaios laboratoriais 2 e 3. A preparação

das amostras com tamanho distintos visou avaliar a influência da dimensão e respetiva área de contacto na eficiência da dissolução.

A pesagem das amostras foi realizada numa balança Kern em vidro de relógio. Nos ensaios laboratoriais 1 e 3, pesaram-se 0,5 g de cada plástico por amostra. No ensaio laboratorial 2 pesou-se 0,2 g de PEBD, PEAD e PP, conforme se pode observar na Figura 3.1.



Figura 3.1 – Pesagem dos polímeros PEBD, PEAD e PP.

A montagem experimental consistiu no esquema representado na Figura 3.2, tendo sido constituída pelos seguintes equipamentos:

- Copos de vidro de 150 mL para colocação da amostra com o solvente;
- Agitadores magnético;
- Tinas de metal para colocação do etilenoglicol (banho quente);
- Placas de aquecimento Selecta, Agimatic-N;
- Termómetros de mercúrio;
- Funis utilizados para suportar o termómetro e minimizar a volatilização;
- Suportes universais de laboratório.



Figura 3.2 – Montagem Experimental.

Nos ensaios laboratoriais 1 e 3 cada amostra de plástico foi colocada individualmente num copo de vidro de 150 mL, ao qual foram adicionados 50 mL de solvente. No ensaio

laboratorial 2, as amostras de PEBD, PEAD e PP foram introduzidas conjuntamente num copo de 150 mL, tendo sido adicionados 110 mL de solvente.

De seguida, o copo contendo a amostra e o solvente foi colocado no interior da tina de metal com etilenoglicol, posicionado sobre a placa de aquecimento. A dissolução foi conduzida com agitação magnética a 400 rpm.

A temperatura do sistema foi monitorizada com recurso a um termómetro de mercúrio. Ao longo da dissolução, foram observadas visualmente as alterações físicas nos plásticos, tendo sido registado:

- Tempo até ao início da dissolução;
- Tempo até dissolução completa;
- Intervalos de temperatura correspondente ao início e fim da dissolução completa.

Precipitação

No ensaio laboratorial 1, após a dissolução dos polímeros, cada amostra foi removida da placa de aquecimento e deixada a arrefecer à temperatura ambiente durante cerca de uma hora, de modo a avaliar a possibilidade de precipitação com a redução da temperatura.

Posteriormente, as soluções nas quais não se verificou a precipitação por arrefecimento foram divididas em duas porções com cerca de 25 mL. A cada porção foram adicionadas 50 mL de anti-solvente, numa relação de 1:2, utilizando água e etanol.

No ensaio laboratorial 3, após a dissolução, as amostras permaneceram sobre a placa de aquecimento, com agitação constante de 400 rpm, de forma a manter uma temperatura aproximada de 70 °C, posterior precipitação com a adição de 100 mL de etanol previamente aquecido a 60 °C.

No caso em que a precipitação por arrefecimento, a solução foi mantida num banho de água à temperatura ambiente, com agitação de 400 rpm, durante uma hora.

Filtração

Após a precipitação, a recuperação do polímero precipitado foi realizada por filtração a vácuo. Este sistema de filtração foi constituído por uma bomba de vácuo Rocker 300C, um balão Kitasato e um funil de Büchner, conforme se pode observar na Figura 3.3.

Para a filtração, foi utilizado um filtro de fibra de vidro, com diâmetro 47 mm e porosidade de 0,7 μm , da marca Frilabo (ref. 7.970 106).

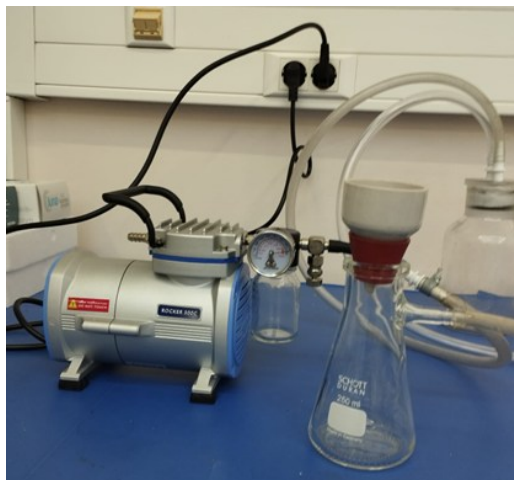


Figura 3.3 – Montagem para filtração a vácuo

Antes da filtração das amostras, os filtros foram colocados no funil de Büchner e foi realizada uma pré-filtração com água destilada. Em seguida, os filtros foram transferidos para vidros de relógio e colocados na estufa a 60 °C durante 45 minutos, para secagem. Após este período, procedeu-se à pesagem dos vidros relógio com o filtro, utilizando uma balança Precisa 262SMA-FR.

A filtração de cada amostra foi realizada mediante a adição gradual da solução ao funil de Büchner. No final foi adicionada uma pequena quantidade adicional de solvente ao copo de vidro e diretamente sobre o funil de Büchner, de forma a garantir a transferência completa da amostra.

O filtro contendo o polímero precipitado foi retirado do sistema de filtração e colocado no hotte durante 48 horas para promover a evaporação do solvente.

Antes da pesagem final para determinação da massa de polímero recuperado, as amostras foram colocadas durante 90 minutos na estufa a 60 °C.

3.2. Metodologia da Avaliação do Ciclo de Vida

A avaliação do ciclo de vida (ACV) baseou-se nas normas internacionais ISO 14040 e ISO 14044 e consistiu em 3 fases:

Definição do objetivo e âmbito - nesta fase definiu-se o objetivo da presente ACV, de modo a clarificar a aplicação pretendida e as motivações do estudo. Para a definição do âmbito foram considerados os seguintes elementos:

- as funções do sistema ou produto, no caso de estudos comparativos, os sistemas;
- a unidade funcional;
- o sistema de produtos a ser estudado;
- os limites do sistema do produto;
- procedimentos de alocação;
- tipos de impacte e metodologia de avaliação de impacte, e interpretação subsequente a ser utilizada;
- requisito de dados;
- pressupostos;
- limitações
- requisitos iniciais de qualidade dos dados;
- tipo de revisão crítica, se existir;
- tipo e formato do relatório exigido para o estudo.

Análise de inventário do ciclo de vida (ICV) - A primeira fase desta etapa consistiu na recolha e organização de dados, permitindo a elaboração de esquemas representativos dos fluxos mássicos e energéticos, incluindo as respetivas entradas e saídas do sistema. Adicionalmente, foram também identificadas e definidas as operações unitárias que constituem o sistema, desde a fase de pré-tratamento até às operações do processo de dissolução/precipitação.

Para recolha de dados relativos às fases de pré-tratamento, nomeadamente lavagem e triagem da mistura de resíduos, foi realizada uma pesquisa bibliográfica com o objetivo de estimar os consumos de energia, água e a eventual produção de resíduos afetas a esta fase.

Com base nestes pressupostos, foram estabelecidos os fluxos de entrada e saída do balanço mássico, permitindo quantificar o consumo de solvente (limoneno) e anti-solvente (etanol).

O balanço energético foi determinado através do escalonamento do processo dissolução/precipitação, inicialmente desenvolvido à escala laboratorial, para um cenário representativo de escala industrial. Para tal, recorreu-se a dados bibliográficos e correlações

adequadas às operações unitárias envolvidas, tendo sido definidas expressões de cálculo para estimativa dos consumos energéticos ao longo do processo.

Os dados relativos à produção do limoneno foram obtidos a partir do estudo de ACV realizado por Pourbafrani et al. (2013).

Para os processos secundários como a produção de energia elétrica, água da rede e tratamento dos resíduos do processo consultou-se a base de dados da Ecoinvent versão 3.11.

Avaliação de impacto de ciclo de vida e interpretação - A modelação do sistema foi realizada com recurso ao software SimaPro Craft da PRé Sustainability (versão 10.3), utilizando a metodologia de avaliação de impacto *Environmental Footprint* (versão 3.1). Os fluxos do ICV foram classificados e caracterizados de acordo com as categorias de impacto consideradas pelo método selecionado, de forma a quantificar os potenciais impactos ambientais associados ao processo de dissolução/precipitação.

Nesta etapa realizou-se a interpretação dos resultados da fase de análise de inventário de forma a perceber melhor a sua significância ambiental.

Posteriormente, identificou-se os processos e fluxos com maior contributo para os impactos ambientais do sistema em estudo, de forma a identificar os pontos críticos do processo em estudo.

Por fim, comparou-se os resultados obtidos para o processo de dissolução/precipitação com a deposição em aterro e incineração.

4. Apresentação e Discussão de Resultados Experimentais

4.1. Seleção dos polímeros

A seleção dos plásticos considerados neste estudo baseou-se na análise da composição das embalagens plásticas colocadas no mercado em Portugal, de forma a identificar aqueles com maior representatividade. Não foi encontrada na literatura qualquer referência à proporção da mistura dos plásticos nos “plásticos mistos” após a primeira triagem dos resíduos plásticos pós-consumo nos operadores de resíduos em Portugal. No primeiro relatório de progresso apresentado em novembro de 2021 pelos membros do Pacto Português para o Plástico (PPP) (Associação Smart Waste Portugal, 2021), refere que os polímeros com maior peso nas embalagens de plásticos colocadas no mercado no ano de 2020 foi de: 34% para o PET, 21% para o PP, 19% para o PEBD, 12% para o PEAD e 3% para o PS. Assim, para o presente estudo, optou-se por assumir a mesma proporção da colocação no mercado para uma mistura de resíduos plásticos composta por PET, PP, PEAD, PEBD e PS, para a verificação da viabilidade da separação dos polímeros desta mistura pelo processo de dissolução/precipitação com recursos a solventes.

4.2. Seleção do Solvente

A análise da bibliografia disponível permitiu compilar a informação relevante para a dissolução/precipitação de cada polímero, incluindo os solventes investigados (distinguindo os solventes verdes dos solventes de origem fóssil), condições de dissolução reportadas, métodos de precipitação utilizados e respetivas fontes bibliográficas, esta informação encontra-se no Anexo A. Os dados do Anexo A foram sistematizados e estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Solventes e condições de operação para cada polímero.

Polímero	Solvente	Temperatura de Dissolução	Modo de Precipitação
PET	Gama-Valerolactona (GVL)	170-190 °C	Arrefecimento/ adição de anti-solvente

Polímero	Solvente	Temperatura de Dissolução	Modo de Precipitação
PET	Dimetil Isossorbida (DMI)	180 °C	Adição de anti-solvente
PP	o-Xileno	115-140 °C	Arrefecimento/ adição de anti-solvente
	Limoneno	90 °C	-
	p-Cimeno	120-140 °C	Arrefecimento/ adição de anti-solvente
	Tetrahidropirano (THP)	88 °C	Evaporação do solvente
	Tolueno	90-110 °C	Arrefecimento
PEBD	o-Xileno	80-100 °C	Arrefecimento/ adição de anti-solvente
	Limoneno	90 °C	Arrefecimento
PEAD	o-Xileno	95-100 °C	Arrefecimento
	Limoneno	100-140 °C	Adição de anti-solvente
	p-Cimeno	110 °C	Adição de anti-solvente
	α -Pineno	110 °C	Adição de anti-solvente
PE	Dodecano	95-120 °C	Arrefecimento/ adição de anti-solvente
	p-cimeno	95 °C	Adição de anti-solvente
	Tolueno	95-110 °C	Arrefecimento/ adição de anti-solvente
PS	Tolueno	25 °C, 30 °C, 50 °C e 100 °C	Adição de anti-solvente
	Limoneno	30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C	Evaporação do anti- solvente
	Ciclohexano	-	Adição de anti-solvente

Polímero	Solvente	Temperatura de Dissolução	Modo de Precipitação
PS	Dimetil Isossorbida (DMI)	-	Adição de anti-solvente
	Acetato de etilo	-	Adição de anti-solvente
	Óleo Essencial de Eucalipto	-	Adição de anti-solvente
	Óleo Essencial de Anis Estrelado	-	Adição de anti-solvente
	o-Xileno	25 °C, 50 °C e 100 °C	Adição de anti-solvente

A informação compilada na Tabela 4.1 permitiu identificar várias opções de solventes potencialmente adequados ao nosso processo. Assim, a seleção focou-se nos solventes de origem renovável, tendo sido identificados os seguintes solventes:

- PET: Gama-Valerolactona (GVL) e Dimetil Isossorbida (DMI);
- PP: Limoneno, p-cimeno e Tetrahidropirano (THP);
- PEBD: Limoneno.
- PEAD: Limoneno, p-cimeno e α -Pineno;
- PE: p-cimeno;
- PS: Limoneno, Dimetil Isossorbida (DMI), Acetato de etilo, Óleo Essencial de Eucalipto e Óleo Essencial de Anis Estrelado.

Tendo em conta a restrição inicial de escolha de solventes verdes, de forma a desenvolver um processo de dissolução/precipitação com o menor impacte ambiental possível, procurou-se restringir ao máximo o número de solventes necessários para dissolução dos polímeros presentes na mistura de plásticos a tratar. A análise bibliográfica permitiu identificar como possíveis opções: o limoneno, com capacidade de dissolução reportada para o PP, PEBD, PEAD e PS, e o p-cimeno, para o qual os estudos reportam capacidade de dissolução do PP e PE-PEAD.

Para além da capacidade de dissolução dos polímeros por cada um dos solventes, é necessário igualmente considerar critérios de sustentabilidade ambiental e de segurança, com

base nos critérios de solvente verde assumidos anteriormente e as orientações dos guias de seleção de solventes. Assim, tornou-se necessário avaliar com maior detalhe os solventes limoneno e p-cimeno.

Estes solventes apresentam propriedades físico-químicas como densidade, viscosidade, pontos de fusão e ebulição muito semelhantes aos solventes tradicionais (tolueno e xileno), permitindo desempenhos equiparáveis no processo de dissolução/precipitação.

No caso do limoneno, os resíduos cítricos resultantes do processamento de frutas, são uma boa fonte para a sua produção, ainda que limitada. Atualmente, têm vindo a ser desenvolvidas tecnologias emergentes, como extração assistida por micro-ondas, utilização de fluidos supercríticos ou extração por ultrassom que possibilitam a conversão de matérias-primas praticamente ilimitadas, como açúcares, em d-limoneno (Satira et al., 2021).

Relativamente ao p-cimeno, Martín-Luengo et al. (2008) demonstra que este pode ser obtido através do limoneno por uma reação induzida por micro-ondas em meio seco, revelando-se uma tecnologia limpa, pois evita a utilização de solventes como o benzeno ou o tolueno. Além disso, o p-cimeno pode ser obtido através do processamento de diversos produtos alimentares, como cenouras, sumo de laranja, uvas, tangerinas, framboesas, manteiga, canela, noz-moscada e outras especiarias, encontrando-se igualmente presente em árvores como o eucalipto (Balahbib et al., 2021).

Relativamente ao manuseamento, os solventes limoneno e p-cimeno não se encontram referenciados nos guias de solventes da Pfizer, AstraZeneca e GlaxoSmithKline. Por esse motivo, procedeu-se a uma análise comparativa entre estes solventes, tendo por base as advertências de perigo (H) e as recomendações de prudência (P) estabelecidas no Regulamento (CE) n.º 1272/2008. A informação constante das fichas de dados de segurança de cada solvente encontra-se apresentada na tabela do Anexo B, sendo que a Tabela 4.2 sintetiza os principais perigos identificados (Aldrich, 2023, Millipore, 2023).

Tabela 4.2 - Comparação perigos do limoneno e p-cimeno (Aldrich, 2023, Millipore, 2023).

Solvente	Classificação da substância ou mistura
Limoneno	Líquido Inflamável (Categoria 3), H226 Irritação da Pele (Categoria 2), H315 Sensibilização à pele (Categoria 1), H317 Perigo por aspiração (categoria 1), H304

Solvente	Classificação da substância ou mistura
	Perigoso ao ambiente aquático – Agudo (categoria 1), H400 Perigoso ao ambiente aquático – Crónico (categoria 1), H410
p-cimeno	Líquido inflamável (Categoria 3), H226 Toxicidade aguda, inalação (Categoria 3), H331 Toxicidade à reprodução (Categoria 2), H361f Perigo por aspiração (Categoria 1), H304 Perigoso ao ambiente aquático – Crónico (Categoria 2), H411

Conforme se pode verificar na Tabela 4.2, ambos os solventes analisados apresentam risco de inflamabilidade, o que implica que a sua armazenagem seja efetuada afastada de fontes de calor e ignição, de forma a promover condições seguras de armazenamento.

Em termos de riscos operacionais, ambos as substâncias apresentam perigo por aspiração. Adicionalmente, o limoneno provoca irritação e sensibilização cutânea, enquanto o p-cimeno apresenta toxicidade aguda por inalação e efeitos adversos sobre a fertilidade. O manuseamento destes solventes deve ser efetuado em local com ventilação adequada e devem ser utilizados os equipamentos de proteção individual indicados nas respetivas fichas de dados de segurança.

Por fim, estes solventes apresentam riscos significativos para os organismos aquáticos, sendo o limoneno mais tóxico que o p-cimeno. A eliminação e o tratamento destes produtos deve ser realizada de forma adequada, de acordo com as normas ambientais.

Apesar de nenhum solvente ser isento de riscos, o limoneno apresenta-se como o solvente com o perfil mais favorável, uma vez que não está associado a efeitos na fertilidade, como é o caso do p-cimeno. Ainda assim, a utilização de ambos os solventes é justificada nos ensaios laboratoriais a realizar, uma vez que é possível mitigar os riscos com medidas de engenharia, equipamentos de proteção individual e boas práticas laboratoriais, garantindo a validação técnica do processo sem comprometer o ambiente e as condições de segurança dos trabalhadores.

4.3. Ensaios Laboratoriais Dissolução/Precipitação

A componente experimental contemplou a realização de ensaios laboratoriais exploratórios com vista à validação da informação bibliográfica, tendo como principais objetivos comprovar a capacidade dissolução dos polímeros em estudo e determinar as condições de operação associadas ao processo de dissolução/precipitação. Esta etapa foi importante porque embora a literatura tenha indicado a solubilidade de alguns polímeros no limoneno e p-cimeno, considerou-se relevante verificar se estes solventes têm capacidade de dissolver todos os polímeros da mistura, seletivamente. Assim, os ensaios permitiram determinar de forma comparativa, temperaturas e tempos de dissolução, bem como as condições necessárias para a precipitação dos polímeros. Esta informação revelou-se determinante na definição do processo de dissolução/precipitação do presente caso de estudo.

4.3.1. Ensaio Laboratorial 1 – Dissolução/Precipitação dos polímeros com limoneno e p-cimeno

O ensaio laboratorial 1 teve como objetivo validar a capacidade de dissolução dos polímeros selecionados (PS, PEBD, PEAD e PP) pelos solventes limoneno e p-cimeno, verificando a informação recolhida na revisão bibliográfica. Este ensaio permitiu determinar intervalos de temperaturas e tempos de dissolução de cada polímero, bem como, a possibilidade de precipitação com descida de temperatura ou pela adição de anti solvente (água e/ou etanol). Os resultados deste ensaio permitiram a base do planeamento dos ensaios conseguintes.

Na Tabela 4.3 são apresentadas as temperaturas e tempos de dissolução para os polímeros PS, PEBD, PEAD e PP no ensaio laboratorial 1.

Tabela 4.3 - Temperatura de dissolução Ensaio Laboratorial 1.

Polímero	Limoneno			p-Cimeno		
	T. inicial/°C	T. final/°C	Tempo de dissolução (min)	T. inicial/°C	T. final/°C	Tempo de dissolução (min)
PS	25	25	45	25	25	15
PEBD	110	120	60	110	120	60
PEAD	110	120	60	110	120	60
PP	110	140	60	120	140	45

O limoneno e o p-cimeno demonstraram capacidade para dissolver todos os plásticos testados, como verificado em diversos estudos científicos. De forma geral, ambos os solventes demonstraram um comportamento semelhante, distinguindo-se, no entanto, na dissolução do PP, em que o limoneno inicia a dissolução do PP a temperaturas mais baixas (110 °C), enquanto o p-cimeno apenas o dissolve a partir dos 120 °C.

Avaliando estes resultados observa-se que as gamas de temperatura de dissolução dos diferentes polímeros apresentam sobreposições significativas. Verificou-se uma gama de temperaturas de dissolução dos polímeros PEBD e PEAD semelhantes, o que era expectável por ambos os polímeros pertencerem à família dos polietilenos, no entanto para uma interpretação completa dos resultados é ainda necessário analisar as suas diferenças estruturais. No estudo realizado por Munaro & Akcelrud (2008), é demonstrado que o PEAD é um polímero mais denso e com grau de cristalinidade superior ao PEBD, tal deve-se ao facto de o PEBD apresentar uma estrutura mais ramificada, o que impede uma organização mais compacta e regular.

Relativamente ao tempo de dissolução para os plásticos PEBD e PEAD, o tempo de dissolução foi similar (60 minutos), e para o PS e PP o limoneno apresenta tempos de dissolução superiores aos do p-cimeno.

Com exceção do PP, cuja amostra de limoneno precipitou por arrefecimento, os restantes polímeros exibiram comportamento de precipitação semelhante em ambos os solventes. A água demonstrou ser um anti-solvente ineficaz, não promovendo a precipitação em qualquer das amostras. A precipitação foi observada apenas por adição do etanol.

Este ensaio permitiu verificar que ambos os solventes apresentam capacidade para dissolver os polímeros testados. No entanto, a análise das temperaturas de dissolução revelou limitações importantes para a separação seletiva dos polímeros. Observou-se que para o PEBD e PEAD apresentam o mesmo intervalo de temperatura de dissolução, tanto no limoneno como no p-cimeno, sendo mais difícil a sua separação seletiva sem contaminação entre os polímeros. Além disso, na dissolução do PP com o limoneno, que ocorre a 110 °C, ocorre enquanto o PEBD e PEAD ainda estão a ser dissolvidos. Assim, num tratamento de uma mistura com vários polímeros, a recuperação seletiva do PEBD e PEAD fica comprometida, porque potencialmente existirá contaminação entre eles e ainda possível contaminação com PP, comprometendo a eficiência global do processo de separação. No caso do p-cimeno o início da dissolução do PP ocorre aos 120 °C, que coincide com a

temperatura final de dissolução do PEAD e PEBD, comparativamente com o limoneno, o risco de contaminação PEBD/PEAD com o PP seria potencialmente inferior.

Em relação aos tempos de dissolução, o p-cimeno demonstrou ser mais eficiente, apresentando tempos de dissolução inferiores para o PS e o PP. Este aspeto é relevante a uma escala industrial, visto que a duração do processo é um fator importante na sua viabilidade económica e técnica.

Quanto à precipitação, esta ocorre com a adição de etanol para o PS, PEBD e PEAD para ambos os solventes, sendo a água ineficaz para todos os casos. Para o PP dissolvido em limoneno, a precipitação ocorreu por arrefecimento. Este fator é extremamente relevante num processo, porque permite a precipitação do polímero sem a adição de mais uma substância (etanol como anti-solvente).

Com base nestes resultados, ambos os solventes apresentam limitações significativas ao nível das temperaturas de dissolução, o que influenciará uma separação seletiva eficaz. Em relação ao tempo de dissolução o p-cimeno apresenta um desempenho superior para o PS e o PP quando comparado com o limoneno. Contudo, conforme verificado anteriormente, o p-cimeno em termos de critérios de segurança e saúde no trabalho apresenta um maior nível de perigosidade que o limoneno, o que constitui uma limitação relevante à sua seleção.

De forma a fundamentar a escolha de apenas um solvente para o processo de dissolução/precipitação, surgiu a necessidade de realizar mais dois ensaios laboratoriais. O ensaio laboratorial 2 teve como objetivo confirmar as temperaturas de dissolução dos polímeros com a utilização do p-cimeno. Pretendeu-se verificar as condições de operação de forma mais controlada, se a dissolução dos diferentes polímeros ocorreria a temperaturas distintas entre si, minimizando o risco de contaminação entre eles.

O ensaio laboratorial 3 teve como finalidade confirmar as condições dos parâmetros estudados, utilizando o limoneno como solvente. Dado que este solvente é uma alternativa mais segura que o p-cimeno, revelou-se importante comparar novamente os parâmetros técnicos de dissolução, de forma a confirmar se o limoneno poderia ser a opção mais adequada para o processo proposto.

4.3.2. Ensaio Laboratorial 2 – Dissolução de PEBD, PEAD e PP com p-cimeno

O ensaio laboratorial 2 foi desenvolvido com o objetivo de verificar se a dissolução dos polímeros PEBD, PEAD e PP ocorre a temperaturas distintas quando presentes numa mistura. Este ensaio permitiu identificar qual a temperatura de dissolução mais adequada para cada polímero e identificar eventuais sobreposições de temperaturas de dissolução que pudessem comprometer a separação dos polímeros.

Os resultados deste ensaio laboratorial são apresentados na Tabela 4.4, onde está descrito as temperaturas e tempos de dissolução para cada plástico e respetivas observações realizadas durante o ensaio.

Tabela 4.4 - Tempos e temperaturas de dissolução no ensaio laboratorial 2.

Tempo/min	Temperatura/°C	Observações
0	-	Início do ensaio
35	86	PEBD começou a dissolver-se
90	94	Grande parte do PEBD está dissolvido
120	96	PEBD ainda não dissolveu na totalidade. PEAD começou a dissolver-se
135	100	PEBD e PEAD estão dissolvidos
155	112	PP começa a dissolver-se
180	121	Grande parte do PP está dissolvido
195	128	PP está quase todo dissolvido
215	130	O solvente evaporou, ainda restava PP para dissolver na solução

Os resultados do ensaio laboratorial demonstram que, mesmo com o maior controlo sob a temperatura durante o processo, o p-cimeno não permite a dissolução seletiva do PEBD e PEAD presentes na mistura. Apesar do PEBD tenha começado a dissolver-se a 86 °C, a dissolução completa do polímero apenas ocorreu a 100 °C, coincidindo com a temperatura de dissolução do PEAD. Durante o ensaio procurou-se promover a dissolução seletiva do PEBD, prolongando o tempo de permanência da solução a temperaturas inferiores às da dissolução do PEAD, com o objetivo de dissolver o PEBD antes do início da dissolução do PEAD. Ainda assim, tal não se verificou.

Em relação ao PP verificou-se que a dissolução teve início a temperaturas superiores às temperaturas necessárias para dissolver o PEBD e PEAD, o que em princípio, permitiria a sua recuperação seletiva.

Por fim, neste ensaio a evaporação do solvente observada durante o ensaio evidencia que tempos de operação demasiados longos podem conduzir a perdas significativas de solvente em sistemas abertos. Em contexto industrial, na perspetiva de escalabilidade do processo, o processo deverá ser realizado em sistema fechado, de forma a minimizar ao máximo perdas, reduzir consumos, garantindo a viabilidade do processo.

4.3.3. Ensaio laboratorial 3 – Dissolução/Precipitação de PEBD, PEAD e PP com limoneno

O ensaio laboratorial 3 teve como finalidade confirmar as condições dos parâmetros estudados, utilizando limoneno como solvente. Dado que este solvente é uma alternativa mais segura que o p-cimeno, revelou-se importante validar se o limoneno poderia ser a opção mais adequada para o processo de dissolução/precipitação.

Os resultados do ensaio laboratorial 3 encontram-se apresentados na Tabela 4.5, onde estão descritas as temperaturas e tempos de dissolução, bem como as respetivas taxas de recuperação obtidas para cada um dos polímeros após precipitação com adição de etanol e posterior filtração a vácuo.

Tabela 4.5 - Resultados Ensaio Laboratorial 3.

Polímero	Temperatura início dissolução/°C	Temperatura final dissolução/°C	Tempo de dissolução/min	Taxa de recuperação (%)
PEBD	90	98	20	78,4
PEAD	105	110	22	106,8*
PP	105	135	35	98,1

(*) taxa de recuperação superior a 100% poderá estar associado à retenção de anti-solvente no polímero precipitado

A análise dos valores iniciais e finais das temperaturas de dissolução apresentados na Tabela 4.5 confirma que o limoneno não permite a separação seletiva eficaz dos polímeros em estudo. Embora neste ensaio obtiveram-se temperaturas distintas para a dissolução do PEBD e PEAD, ao contrário do que foi observado no ensaio laboratorial 1, a dissolução seletiva continua comprometida. Tal facto, deve-se à dissolução do PP iniciar ainda durante a

dissolução do PEBD (105 °C), levando a sobreposição entre os intervalos de temperaturas de dissolução entre estes dois polímeros, havendo assim possível contaminação entre os mesmos.

Relativamente aos tempos de dissolução, para o ensaio laboratorial 3 a dissolução de cada polímero ocorreu de forma mais rápida do que no ensaio laboratorial 1 com o limoneno, no que se traduz numa diminuição significativa do tempo total de operação. A diferença dos tempos de dissolução dos polímeros com o limoneno no ensaio 1 e no ensaio 3 pode ser explicada pela diferença do tamanho das amostras dos polímeros. Segundo Sánchez-Rivera et al. (2023) o tamanho das amostras influencia o tempo de dissolução e respetivas taxas de recuperação dos polímeros, quando menor o tamanho da amostra menor o tempo de dissolução, obtendo-se também taxas de recuperação superiores. Do ponto de vista técnico de processo é um fator importante porque aumenta a sua viabilidade operacional e reduz respetivos consumos energéticos.

Por fim relativamente à taxa de recuperação de cada polímero, verificou-se que, no momento da precipitação, o PEAD e o PP apresentaram um precipitado de maior dimensão e uma fase sólida visualmente mais definida. No caso do PEBD, o precipitado apresentou partículas mais finas e a fase sólida não era tão definida. Esta diferença verificou-se durante a filtração, para os polímeros PEAD e o PP decorreu de forma normal, a filtração do PEBD foi significativamente mais lenta, com colmatação do filtro e passagem parcial de partículas que não ficaram retidas. Na Figura 4.1 encontram-se apresentados os polímeros obtidos após a etapa de filtração.

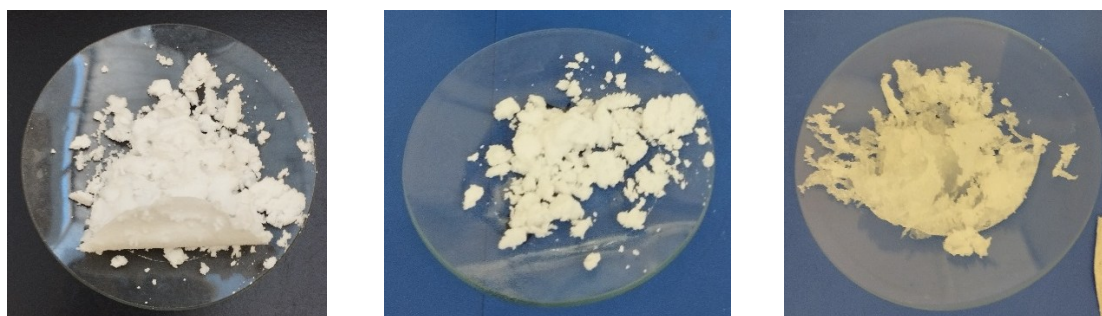


Figura 4.1 - Polímeros PEBD, PEAD e PP obtidos após a filtração.

Estas observações refletem-se nas taxas de recuperação obtidas, com o PEBD a apresentar um valor bastante inferior, devido à passagem de partículas não retidas pelo filtro. A estrutura do PEBD é relevante na análise aos resultados de precipitação, por ter um grau de cristalinidade inferior, as partículas precipitadas serão mais finas e de menor dimensão

quando comparado com o PEAD e o PP, que apresentam uma estrutura mais cristalina e compacta.

O valor de taxa de recuperação observado para o PEAD, uma taxa de recuperação superior a 100%, poderá estar associado à retenção de anti-solvente no polímero precipitado, resultando num aumento da massa final, esta interpretação foi também reportada no estudo de Sánchez-Rivera et al. (2025). Assim, este valor não reflete um valor real de rendimento do nosso processo, evidenciando um erro no processo de secagem/recuperação do polímero.

4.3.4. Análise final e seleção do solvente

A análise aos três ensaios laboratoriais demonstra que, do ponto vista de processo, tanto o limoneno como o p-cimento demonstraram capacidade para dissolver os plásticos testados. Apesar da sobreposição dos intervalos das temperaturas de dissolução entre os plásticos PEBD e PEAD para o p-cimento e limoneno, e adicionalmente entre PEAD e PP com o limoneno, os resultados obtidos no ensaio laboratorial 3 evidenciaram condições operatórias mais favoráveis ao utilizar-se o limoneno. A utilização do limoneno permitiu verificar temperaturas de dissolução mais baixas e tempos de dissolução bastante reduzidos. Para o PP a precipitação ocorreu por arrefecimento, eliminando a necessidade de adicionar anti-solvente, reduzindo consumos de produtos químicos, custos operacionais e impactos ambientais associados. Por fim, o limoneno apresenta um perfil mais adequado em termos de segurança e saúde no trabalho quando comparado com o p-cimento, tendo sido este o solvente selecionado para o processo de dissolução/precipitação.

4.4. Diagrama do processo de dissolução/precipitação

Com base nos resultados obtidos no ensaio laboratorial 3 com o limoneno, definiu-se a seguinte ordem de dissolução apresentada na Figura 4.2. Salienta-se ainda a necessidades de mais trabalho para melhoria da eficácia da separação dos plásticos em causa.

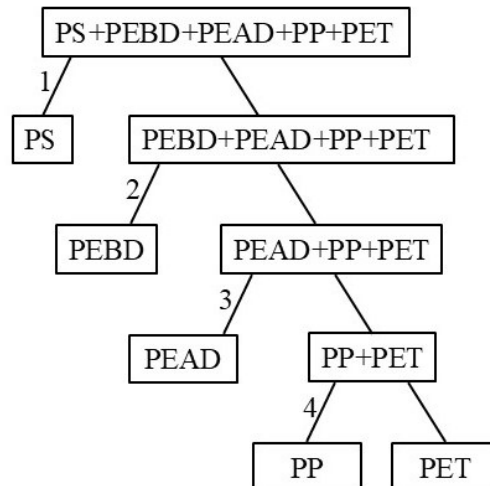


Figura 4.2 - Ordem de dissolução dos polímeros.

A Figura 4.3 apresenta o diagrama do processo composto por várias etapas sequenciais de dissolução, filtração e precipitação para separação seletiva de cada polímero. A cada etapa apenas um polímero é dissolvido (polímero alvo), os restantes polímeros permanecem em fase sólida, sendo removidos por filtração. O polímero dissolvido é recuperado por precipitação e nova filtração, de seguida o solvente é separado do etanol por destilação e reutilizado na etapa seguinte. Os polímeros serão todos dissolvidos, à exceção do PET que permanece em fase sólida, sendo separado do PP dissolvido no final do processo por filtração.

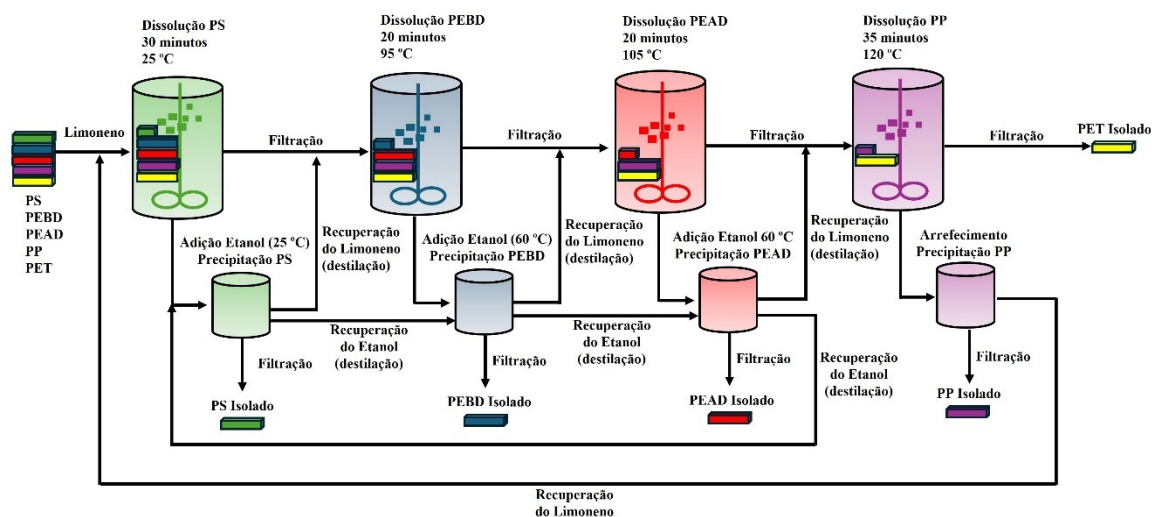


Figura 4.3 - Diagrama do processo de dissolução/precipitação.

5. Avaliação do Ciclo de Vida do Processo de Dissolução/Precipitação

Neste capítulo procede-se à apresentação e interpretação dos resultados obtido na ACV aplicada ao processo de dissolução/precipitação para o tratamento de uma mistura de resíduos plásticos. A análise dos resultados permite avaliar o desempenho ambiental do sistema, identificar as etapas com mais impactos ambientais e discutir a influência dos consumos energéticos e utilização de solventes neste processo.

5.1. Objetivo

Para o presente estudo a abordagem proposta para a ACV tem como objetivo analisar o desempenho ambiental associado ao tratamento de uma mistura de plásticos através do processo de dissolução/precipitação numa abordagem porta-a-porta (gate-to-gate) e comparar com os métodos convencionais de gestão de resíduos. Esta análise visa identificar quais os processos unitários e categorias de impacto ambiental mais relevantes durante o seu ciclo de vida. Adicionalmente, é ainda realizada uma comparação entre o processo em estudo com deposição em aterro e incineração, destino atual para os resíduos plásticos que não são reciclados pelos processos de reciclagem convencional, nomeadamente a reciclagem mecânica.

A crescente produção de resíduos plásticos e as limitações associadas às atuais opções de gestão, como a reciclagem mecânica, a deposição em aterro e incineração, bem como a complexidade associada às misturas deste tipo de resíduos, tem motivado a procura de soluções mais eficientes e sustentáveis. Assim, o processo dissolução/precipitação revela-se como uma alternativa promissora, permitindo a recuperação seletiva de polímeros com qualidade muito próxima à do material virgem. No entanto, é necessário avaliar o ciclo de vida deste processo, de forma a verificar se o seu desempenho ambiental é superior quando comparado com as tecnologias convencionais.

O público-alvo, a quem se pretende comunicar os resultados deste estudo, é a comunidade científica envolvida no desenvolvimento e avaliação ambiental de tecnologias de reciclagem, bem como operadores do setor de gestão de resíduos, assim como as entidades com competências na definição de políticas.

5.2. Âmbito

Na definição do âmbito considerou-se como função do sistema: o tratamento de resíduos plásticos mistos, promovendo a sua valorização material sempre que possível, de forma a reduzir a deposição em aterro, incineração e a necessidade de produção de polímeros virgens. Como a presente ACV é um estudo comparativo, definiram-se os seguintes sistemas:

- Dissolução/Precipitação;
- Deposição em Aterro;
- Incineração.

A unidade funcional neste estudo corresponde ao tratamento de 100 kg de resíduos plásticos pós-consumo, com vista à recuperação de polímeros, através do processo de dissolução/precipitação.

O sistema de produtos a ser estudado consiste nos seguintes processos unitários:

1. Lavagem da mistura de resíduos;
2. Triagem da mistura de resíduos;
3. Aquecimento do solvente e anti-solvente;
4. Dissolução seletiva do polímero;
5. Filtração dos polímeros não dissolvidos;
6. Precipitação do polímero dissolvido (adição de anti-solvente e por arrefecimento);
7. Filtração do polímero precipitado;
8. Recuperação e recirculação do solvente (destilação);
9. Recuperação e recirculação do anti-solvente (destilação);
10. Secagem do polímero recuperado.

As fronteiras do sistema definidas para o presente estudo correspondem a uma abordagem porta-a-porta (gate-to-gate), isto é, considera todos os impactes ambientais associados ao tratamento dos resíduos plásticos através do processo de dissolução/precipitação. Nas fronteiras do sistema estão incluídas as operações de pré-tratamento dos resíduos (separação e lavagem), dissolução dos plásticos, precipitação, filtração, secagem e recuperação por destilação do solvente e anti-solvente, bem como os consumos energéticos e de materiais associados a cada uma destas etapas. São excluídas do sistema as seguintes fases: uso do produto plástico, recolha dos resíduos plásticos, fabrico dos equipamentos e sua manutenção,

construção e manutenção das infraestruturas. O sistema encontra-se representado na Figura 5.1.

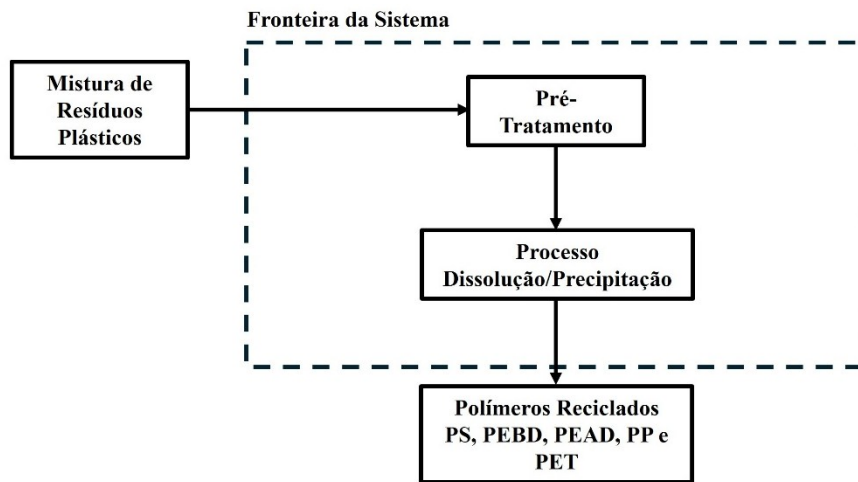


Figura 5.1 - Fluxograma do tratamento da mistura de resíduos plásticos com a definição das fronteiras do sistema.

O procedimento de alocação adotado foi o modelo *cut-off*. Este modelo segue a abordagem baseada no conteúdo reciclado, na qual os materiais reciclados entram no sistema isentos de cargas ambientais associadas ao seu ciclo de vida anterior, sendo essas cargas atribuídas ao sistema que os gera como resíduo. Este modelo tem como base a visão “Poluidor Pagador”, ou seja, os resíduos são da responsabilidade do produtor, existindo um incentivo para a utilização de materiais recicláveis, sem encargos. Se certo material é reciclado, o produtor primário não recebe qualquer crédito pelo fornecimento de materiais recicláveis. No entanto, os materiais recicláveis ficam disponíveis sem encargos para os processos de reciclagem e os materiais (secundários) reciclados apresentam apenas os impactos dos processos de reciclagem. No caso dos plásticos reciclados, este apresenta apenas os impactos relativos à recolha dos resíduos plásticos e ao seu processo de reciclagem, estando isento de quaisquer impactos associados à sua produção primária (Ecoinvent Support, 2024).

A metodologia de avaliação de impacto foi *Environmental Footprint*, a modelação do sistema foi realizada com recurso ao software SimaPro Craft da PRé Sustainability e utilizou-se a base de dados da Ecoinvent (versão 3.11) para os dados secundários.

Os dados utilizados na ACV incluem dados obtidos experimentalmente, dados provenientes de bibliografia e da base de dados da Ecoinvent, integrados no software Simapro.

Os pressupostos assumidos para a modelação do sistema foram os seguintes:

- Considerou-se uma eficiência para o processo de destilação de 80%;

- Relação massa de plástico por volume de solvente de 1:20;
- Relação volume solvente por volume anti-solvente de 1:2;
- Recuperação de apenas 80% energia calculada para o arrefecimento do solvente e anti-solvente;
- Perdas de 1% do volume de solvente e anti-solvente a cada utilização destes reagentes no processo por evaporação para o ar;
- Considerou-se o volume total de água utilizada a ser encaminhada para tratamento utilizada em cada lavagem dos resíduos;
- Taxa de recuperação mássica de 95% de polímero do plástico alvo em cada etapa de dissolução/precipitação.

Quanto aos requisitos iniciais de qualidade dos dados, procurou-se utilizar dados provenientes de fontes reconhecidas, atualizadas e representativos do contexto europeu, assegurando a representatividade temporal, geográfica e tecnológica dos dados utilizados na ACV.

O presente estudo apresenta como limitação principal o modo como as operações unitárias realizadas à escala laboratorial foram modeladas à escala industrial, cuja extrapolação foi baseada em pressupostos simplificados. Esta limitação levou a que alguns pressupostos tenham sido assumidos em relação à eficiência de processos como aquecimento/arrefecimento das misturas e destilação para recuperação do solvente e anti-solvente.

5.3. Análise de inventário do ciclo de vida

A quantificação das entradas e saídas de materiais e energia no inventário baseou-se na construção de esquemas representativos dos fluxos mássicos e energéticos associados ao tratamento de uma mistura de resíduos plásticos. A modelação do sistema foi dividida em duas fases: pré-tratamento dos resíduos e o processo de dissolução/precipitação.

A fase de pré-tratamento inclui uma etapa de lavagem, seguida de uma etapa de triagem da mistura de resíduos a tratar. De seguida, inicia-se o processo de dissolução/precipitação, no qual, para cada polímero alvo, são realizadas as seguintes operações unitárias: dissolução seletiva em limoneno, filtração mecânica para remoção das frações não dissolvidas, precipitação, filtração a vácuo do polímero precipitado e, por fim, destilação para

recuperação do solvente e do anti-solvente quando presentes na mesma mistura (etapa não aplicável ao PP).

Em relação ao fluxo de materiais, foram consideradas as entradas e saídas associadas a cada etapa do processo. Na fase de pré-tratamento, considerou-se como entrada o consumo de água na operação de lavagem dos resíduos. Como fluxos de saída foram considerados a água residual proveniente da lavagem, encaminhada para tratamento, e os resíduos rejeitados durante a etapa de triagem, encaminhados para aterro.

Na etapa do processo de dissolução/precipitação, os fluxos de materiais considerados correspondem ao consumo de solvente (limoneno) e anti-solvente (etanol) e a fração de polímero que não é recuperada em cada dissolução (5%), que é encaminhada como resíduo não valorizável. De forma a aumentar a eficiência do processo e reduzir o consumo de produtos químicos, considerou-se a recuperação do solvente e do anti-solvente após cada ciclo de dissolução através de uma etapa de destilação, que permite a separação e posterior reutilização do solvente e anti-solvente no processo. Assim, para o inventário de ciclo de vida, o consumo de solvente e anti-solvente foi modelado considerando apenas as perdas em volume por ciclo de utilização, representativas de emissões difusas associadas à etapa de secagem dos polímeros. Tendo-se assumido uma taxa de perdas de 1% a cada utilização no processo. O balanço mássico correspondente ao processo pode ser visualizado na Figura 5.2.

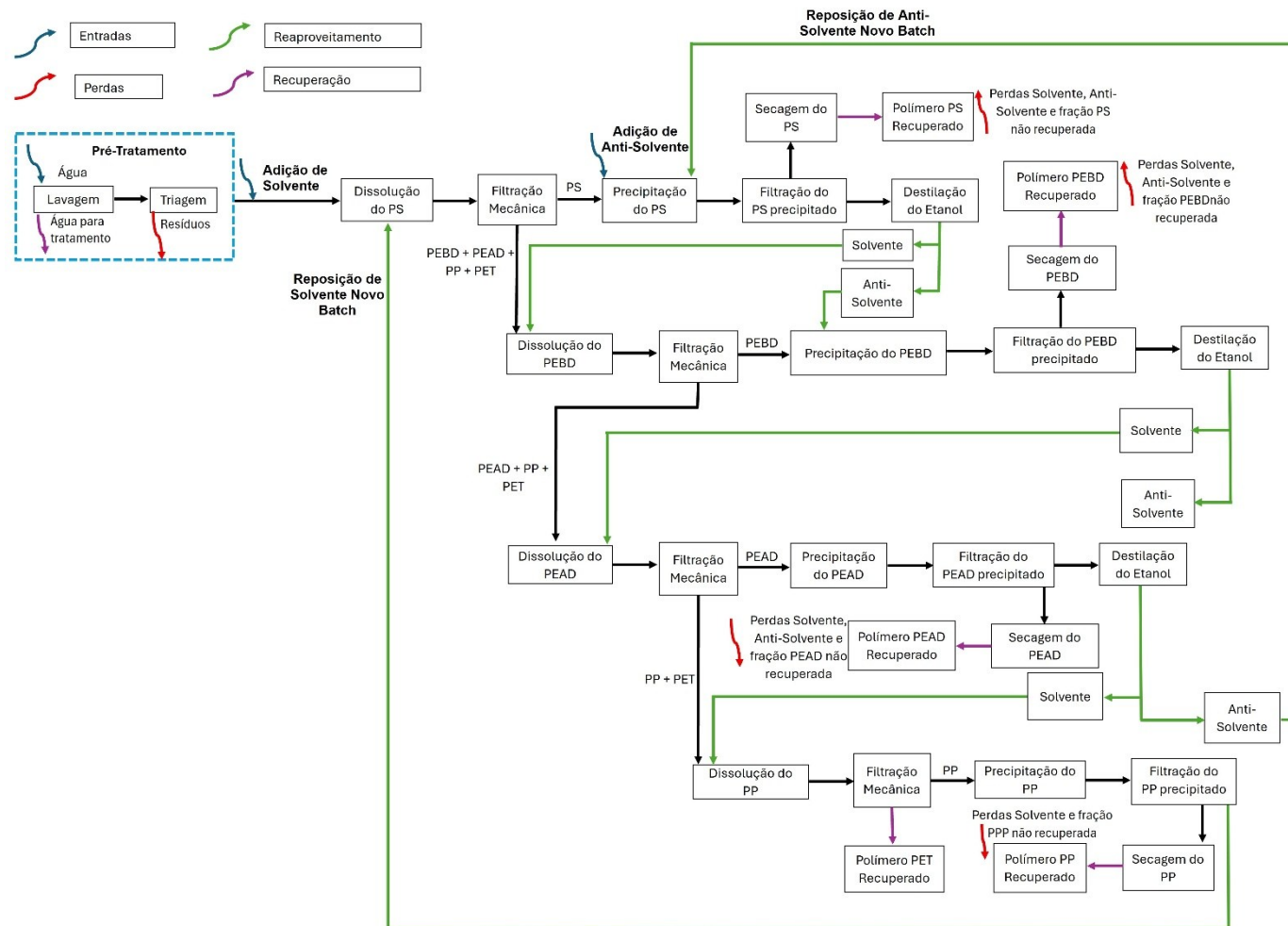


Figura 5.2 - Balanço Mássico do Sistema em Estudo.

Para o balanço energético, a determinação dos fluxos energéticos associados às operações unitárias do processo exigiu a extrapolação do sistema da escala laboratorial para a escala industrial. A metodologia de extrapolação da escala laboratorial para escala industrial proposta por Ansar et al. (2025) foi adotada para estimar os consumos energéticos das operações unitárias consideradas. A Tabela 5.1 apresenta a correspondência estabelecida entre as operações unitárias à escala laboratorial e as operações equivalentes à escala industrial.

Tabela 5.1 - Escalabilidade dos processos a nível laboratorial para operações a nível industrial.

Escala Laboratorial	Escala Industrial
Reações de dissolução/precipitação	Reação em Batch
Agitação magnética	Reator com agitação
Filtração a vácuo	Filtração/Centrifugação
Destilação	Destilação
Secagem dos polímeros na estufa	Secagem/vaporização num forno

Com as operações unitárias à escala industrial procedeu-se à determinação das necessidades energéticas ao longo do processo. Foram considerados os consumos de energia associados às etapas de lavagem e triagem dos resíduos, agitação da mistura durante as etapas de dissolução e precipitação, aquecimento das misturas, arrefecimento para precipitação do PP, filtração, destilação e secagem dos polímeros.

A necessidade de aquecer as soluções durante o processo de dissolução/precipitação, de modo a promover a dissolução e a precipitação dos diferentes polímeros, bem como de realizar operações de destilação, correspondem a etapas de elevados consumos energéticos. Com o objetivo de melhorar a eficiência energética do processo, foi considerada a recuperação de energia associada às etapas de arrefecimento, o que permitiu reduzir a necessidade de fornecimento adicional de energia para o aquecimento do solvente e do anti-solvente nas várias etapas de dissolução. Assim, no cálculo da energia necessária para dissolução de cada polímero, foi contabilizada a energia requerida para manter a solução à respetiva temperatura de dissolução, de modo a compensar as perdas térmicas entre o reator e o meio envolvente. Com base nestes pressupostos, procedeu-se à elaboração do esquema do balanço energético apresentado na Figura 5.3.

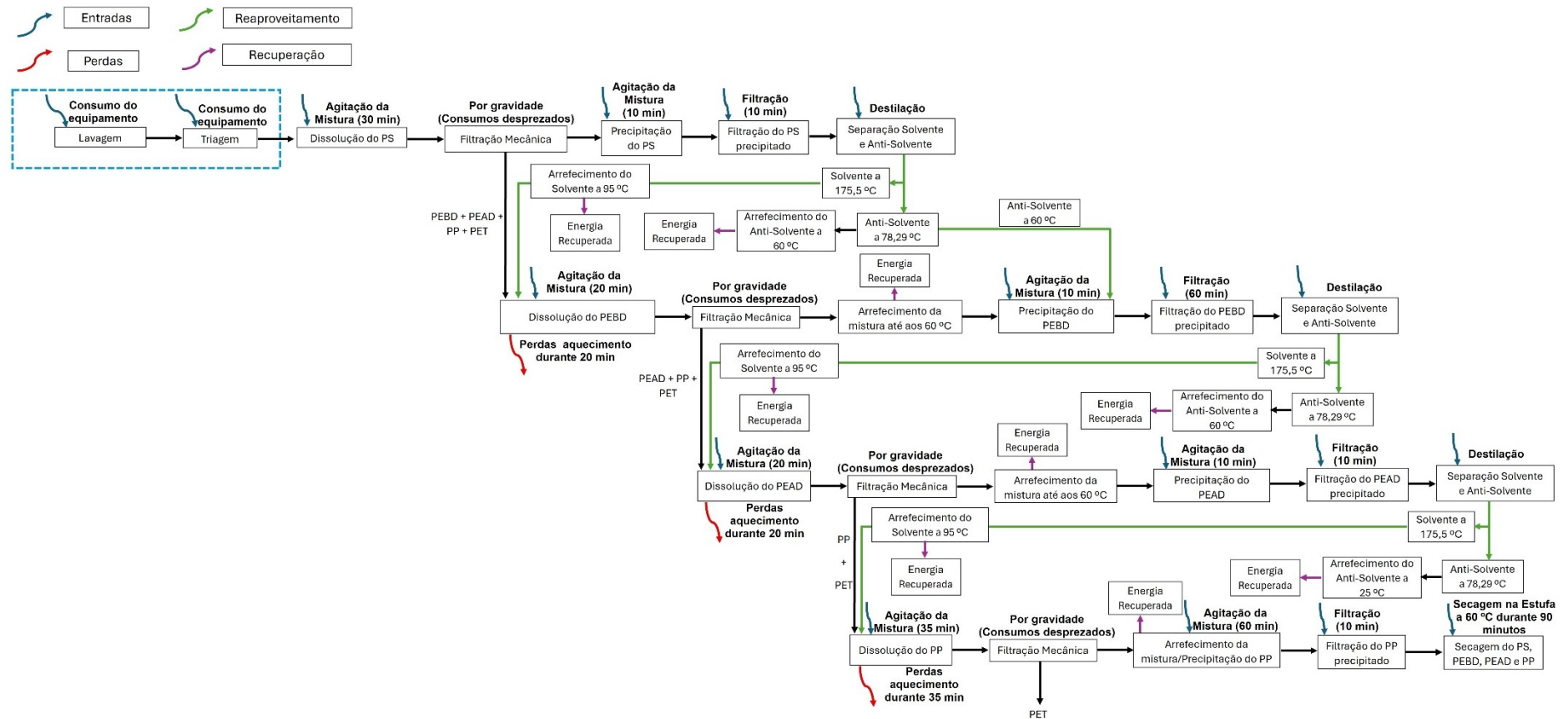


Figura 5.3 - Balanço Energético do Sistema em Estudo.

O fluxo de materiais e energia considerado nas etapas de pré-tratamento foram determinados com base em fontes bibliográficas. Para a operação da lavagem, foi utilizada a informação apresentada por Saleem et al. (2025), que reporta, para o tratamento de 1 kg de resíduos pelo método de dissolução/precipitação, um consumo de 2,084 kg de água e 0,0104 kWh de energia elétrica. Relativamente à operação de triagem, considerou-se a informação presente no estudo de Arena & Ardolino (2022), segundo o qual reporta um consumo de 0,025 kWh/kg de resíduos tratados.

As expressões utilizadas para a estimativa dos consumos energéticos das diferentes operações unitárias do processo de dissolução/precipitação, foram adaptadas do estudo de Ansar et al. (2025).

A energia necessária para compensar as perdas térmicas do reator foi estimada através da (Equação 6. Esta expressão permite quantificar o fluxo de calor perdido para a envolvente em função da diferença de temperatura entre o interior do reator e o ambiente. Em que U ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) representa o coeficiente de transferência de calor, A (m^2) representa a área do reator, $T_{\text{Dissolução}}$ ($^{\circ}\text{C}$) corresponde à temperatura de dissolução do polímero e T_{Ambiente} ($^{\circ}\text{C}$) corresponde à temperatura ambiente. Os termos U e A foram adotados a partir dos valores tabelados apresentados por Ansar et al. (2025), correspondentes a reatores industriais em aço.

$$Q_{\text{Perdas}} = UA(T_{\text{Dissolução}} - T_{\text{Ambiente}})$$

(Equação 6)

A energia recuperada durante as etapas de arrefecimento foi obtida através da (Equação 7. Esta expressão quantifica a energia libertada durante o arrefecimento do solvente e do anti-solvente em função da sua massa, capacidade calorífica e variação da temperatura.

$$Q_{\text{Arrefecimento}} = mC_p(T_{\text{Final}} - T_{\text{Inicial}})$$

(Equação 7)

Em que m (kg) representa a massa de solvente/anti-solvente, C_p ($\text{kJ/kg}\cdot\text{K}$) é correspondente à capacidade calorífica do solvente/anti-solvente, T_{Final} ($^{\circ}\text{C}$) corresponde à temperatura final a que a solução vai ser utilizada na etapa seguinte e T_{Inicial} ($^{\circ}\text{C}$) é a temperatura a que estava a solução no momento antes de iniciar o arrefecimento. Na recuperação energética assumiu-se um aproveitamento de 80%.

A energia necessária para a agitação da mistura foi estimada com base na relação entre a potência do sistema de agitação e o tempo, conforme apresentada na (Equação 8. Os valores de potência, P (kW) adotados foram baseados no estudo Ansar et al. (2025), no qual se consideraram valores compreendidos entre 0,03 e 1,00 kW/m³ para operações associadas a transferência de calor no reator e entre 1,0 e 1,5 kW/m³ para misturas líquido-líquido. No presente estudo, foi considerada uma abordagem conservadora, considerando-se uma potência de 1,00 kW/m³ nas etapas de dissolução e 1,5 kW/m³ para as etapas de precipitação.

$$E_{\text{Agitação}} = P_{\text{Motor}} t$$

(Equação 8)

Para a filtração a vácuo a energia necessária baseou-se na relação de 5 kWh por tonelada de matéria filtrada.

O consumo energético da destilação foi determinado considerando a energia necessária para aquecer a mistura até à temperatura de ebulição do limoneno e a energia necessária à vaporização do etanol, conforme descrito na (Equação 9. Foi assumida uma eficiência energética de 80%, de forma a representar perdas térmicas inerentes ao sistema.

$$Q_{\text{Destilação}} = Q_{\text{Aquecimento}} + Q_{\text{Vaporização Etanol}} \Leftrightarrow$$

$$Q_{\text{Destilação}} = m_{\text{mistura}} C_{p_{\text{mistura}}} (T_{\text{ebulição Limoneno}} - T_{\text{inicial}}) + m_{\text{etanol}} \Delta H_{\text{Etanol}}$$

(Equação 9)

Em que m_{Mistura} (kg) corresponde à massa da mistura de solvente e anti-solvente, $C_{p_{\text{Mistura}}}$ (kJ/kg.K) corresponde à capacidade calorífica da mistura de solvente e anti-solvente, $T_{\text{Ebulição}}$ (°C) corresponde à temperatura de ebulição do limoneno, T_{Inicial} (°C) corresponde à temperatura da mistura no início da destilação, m_{etanol} (kg) corresponde à massa de etanol na mistura, e ΔH_{Etanol} (kJ/kg) corresponde à energia de entalpia de vaporização do etanol (919 kJ/kg).

A energia necessária para a secagem dos polímeros a 60 °C foi estimada considerando a remoção do limoneno e do etanol retidos nos polímeros após as etapas de dissolução e precipitação. Assim, considerou-se a energia necessária para aquecimento do solvente e anti-solvente até aos 60 °C e energia associada à sua mudança de fase. O consumo de energia foi calculado com base na (Equação 10.

$$Q_{\text{Secagem}} = (m_{\text{solvente}} C_{p_{\text{Solvente}}} (60-25) + m_{\text{Solvente}} L_v \text{ Solvente}) \\ + (m_{\text{Anti-Solvente}} C_{p_{\text{Anti-Solvente}}} (60-25) + m_{\text{Anti-Solvente}} L_v \text{ Anti-Solvente})$$

(Equação 10)

Em que, a m_{solvente} (kg) corresponde à massa de solvente, $m_{\text{anti-solvente}}$ (kg) corresponde à massa de anti-solvente, $C_{p_{\text{solvente}}}$ (kJ/kg.K) corresponde à capacidade calorífica do solvente, $C_{p_{\text{anti-solvente}}}$ (kJ/kg.K) corresponde à capacidade calorífica do anti-solvente, $L_v \text{ Solvente}$ (kJ/kg) corresponde ao calor latente de vaporização do solvente e $L_v \text{ Anti-solvente}$ (kJ/kg) corresponde ao calor latente de vaporização do anti-solvente.

Para a modelação da produção de limoneno foram utilizados os dados reportados no estudo de Pourbafrani et al., 2013. Neste estudo é avaliada a viabilidade do desenvolvimento de uma biorrefinaria para conversão de resíduos citrinos em etanol, limoneno, biometano e digerido. O inventário do ciclo de vida correspondente à produção de limoneno a partir de uma tonelada de resíduos foi extraído desse estudo e encontra-se apresentado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Inventário da produção de limoneno, etanol, biometano e digerido a partir de uma tonelada de resíduos citrinos (Pourbafrani et al., 2013).

Fluxos	Entradas	Saídas	Unidades
Entradas do Processo			
Ácido Sulfúrico	3,8	-	kg
Ureia	0,06	-	kg
Cal Hidratada	5,2	-	kg
Fosfato de sódio	0,02	-	kg
Energia Elétrica	42	-	kWh
Subprodutos do Processo			
Etanol	-	31,17	kg
Limoneno	-	7,51	kg
Biometano	-	38,88	kg
Digerido	-	44	kg

A Tabela 5.3 apresenta o inventário de ciclo de vida associado ao tratamento de 100 kg de resíduos plásticos pelo processo de dissolução/precipitação.

Tabela 5.3 - Inventário do processo de tratamento de 100 kg de resíduos pelo método dissolução/precipitação.

Fluxos	Entradas	Saídas	Unidades
Mistura de resíduos plásticos	100	-	kg
Água para lavagem dos resíduos	208,4	-	kg
Energia elétrica para lavagem dos resíduos	1,04	-	kWh
Energia elétrica para triagem dos resíduos	2,5	-	kWh
Limoneno	57	-	kg
Etanol	87	-	kg
Energia elétrica para agitação da mistura – Dissolução do PS (30 minutos)	1,0	-	kWh
Energia elétrica para agitação da mistura – Precipitação do PS (10 minutos)	1,53	-	kWh
Energia elétrica para filtração/centrifugação do PS (10 minutos)	0,30	-	kWh
Fração de PS não recuperada (resíduos sólidos municipais)	-	0,13	kg
Energia elétrica para Destilação (1)	1594,25	-	kWh
Energia elétrica recuperada por arrefecimento do solvente para 95 °C	-55,29	-	kWh
Energia elétrica recuperada por arrefecimento do anti- solvente para 60 °C	-33,01	-	kWh
Energia elétrica para manter a solução a 95 °C durante 20 minutos (Dissolução do PEBD)	2,05	-	kWh
Energia elétrica para agitação da mistura – Dissolução do PEBD (20 minutos)	0,66	-	kWh
Energia elétrica recuperada por arrefecimento da mistura para adição do anti-solvente a 60 °C	-24,04	-	kWh
Energia elétrica para agitação da mistura – Precipitação do PEBD (10 minutos)	1,53	-	kWh
Energia elétrica para filtração/centrifugação do PEBD (60 minutos)	0,19	-	kWh
Fração de PEBD não recuperada (resíduos sólidos municipais)	-	0,85	kg

Fluxos	Entradas	Saídas	Unidades
Destilação (2)	1457,99	-	kWh
Energia elétrica recuperada por arrefecimento do solvente para 105 °C	-48,42	-	kWh
Energia elétrica recuperada por arrefecimento do anti-solvente para 60 °C	-33,01	-	kWh
Energia elétrica para manter a solução a 105 °C durante 20 minutos (Dissolução do PEAD)	2,35	-	kWh
Energia elétrica para agitação da mistura – Dissolução do PEAD (20 minutos)	0,66	-	kWh
Energia elétrica recuperada por arrefecimento da mistura para adição do anti-solvente a 60 °C	-30,91	-	kWh
Energia elétrica para agitação da mistura – Precipitação do PEAD (10 minutos)	1,53	-	kWh
Energia elétrica para filtração/centrifugação do PEAD (10 minutos)	0,06	-	kWh
Fração de PEAD não recuperado (resíduos sólidos municipais)	-	0,53	kg
Destilação (3)	1457,99	-	kWh
Energia elétrica recuperada por arrefecimento do solvente para 120 °C	-38,12	-	kWh
Energia elétrica recuperada por arrefecimento do anti-solvente para 25 °C	-96,17	-	kWh
Energia elétrica para manter a solução a 120 °C durante 35 minutos (Dissolução do PP)	4,90	-	kWh
Energia elétrica para agitação da mistura – Dissolução do PP (35 minutos)	1,16	-	kWh
Energia elétrica recuperada por arrefecimento da mistura para precipitação do PP até 25 °C	-65,25	-	kWh
Energia elétrica para agitação da mistura – Precipitação do PP (60 minutos)	10	-	kWh
Energia elétrica para filtração/centrifugação do PP (10 minutos)	0,10	-	kWh

Fluxos	Entradas	Saídas	Unidades
Fração de PP não recuperado (resíduos sólidos municipais)	-	0,93	kg
Fração de PET não recuperado (resíduos sólidos municipais)	-	1,51	kg
Secagem do PS, PEBD, PEAD e PP no forno a 60 °C	78,95	-	kWh
Emissões para o ar (Limoneno)	-	126	kg
Emissões para o ar (Etanol)	-	87	kg
Efluente para tratamento (água)	-	208,4	kg
Resíduos sólidos municipais (Triagem)	-	11	kg
PET	-	28,75	kg
PP	-	17,76	kg
PEBD	-	16,06	kg
PEAD	-	10,15	kg
PS	-	2,54	kg

A análise do inventário evidencia que os principais fluxos do processo correspondem ao consumo de limoneno, etanol e energia elétrica. Em relação ao uso dos solventes, verifica-se que as perdas acumuladas de limoneno ao longo de 13 ciclos de reciclagem correspondem à quantidade total inicialmente necessária ao processo, enquanto para o etanol ocorre ao fim de 36 ciclos. Paralelamente, observa-se um consumo muito expressivo de energia elétrica, (4620,74 kWh), fortemente dominado pelas operações de destilação, que representam cerca de 97,6%. As operações de recuperação de energia associada às etapas de arrefecimento permitiram uma poupança de 424,22 kWh de energia elétrica, o que representa cerca 9,2% do consumo de energia total.

Assim, numa primeira análise, conclui-se que o desempenho ambiental do processo é condicionado pela eficiência da recuperação dos solventes e do consumo energético associado à separação dos mesmos.

5.4. Avaliação de impacto do ciclo de vida

No presente capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos da avaliação de impacto do ciclo de vida para o caso em estudo, utilizando a metodologia de avaliação de

impacte *Environmental Footprint*, versão 3.1 (EF3.1). De modo a identificar as categorias com maior impacte, entre as categorias de impacte da EF3.1, os resultados de caracterização foram submetidos a uma normalização. Esta etapa consiste na conversão para uma unidade comum, permitindo comparar as categorias de impacte entre si.

Na segunda parte do presente capítulo, é apresentada uma análise comparativa entre o processo proposto e os processos de incineração e deposição em aterro. Por fim, é realizada uma análise de sensibilidade com o objetivo de avaliar a influência nos resultados da ACV associadas às perdas de solventes e na eficiência do processo de destilação.

5.4.1. Análise dos resultados da ACV

Na Figura 5.4 estão representadas as categorias de impacte normalizadas, a tabela com os valores da normalização é apresentada no Anexo C.

De acordo com a metodologia *Environmental Footprint* e as recomendações da Comissão Europeia para a identificação das categorias de impacte relevantes, a seleção baseou-se no critério de contribuição cumulativa. Desta forma, foram selecionadas as categorias que representam 80% do impacte ambiental total associado ao processo de dissolução/precipitação. Tendo sido consideradas as seguintes categorias:

- Formação fotoquímica de ozono (47,8%);
- Utilização de recursos minerais e metais (9,0%);
- Utilização de recursos fósseis (8,2%);
- Toxicidade humana, cancerígenos (5,5%);
- Toxicidade humana, não cancerígenos (5,2%);
- Alterações climáticas (4,2%).

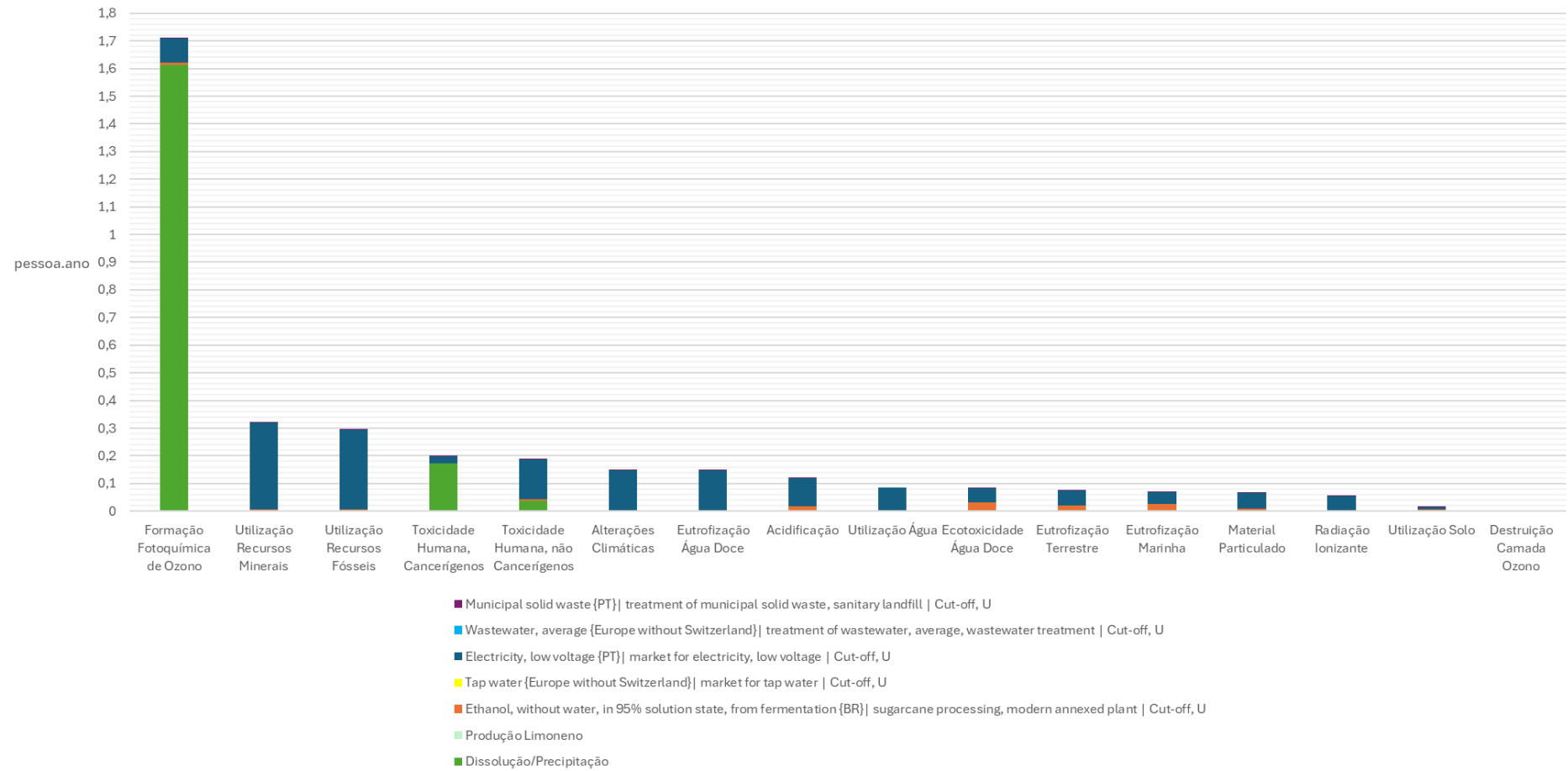


Figura 5.4- Resultados de normalização das categorias de impacto ambiental pela metodologia *Environmental Footprint*.

Na Figura 5.5 apresenta-se a caracterização das categorias identificadas na etapa de normalização, ilustrando a contribuição de cada processo.

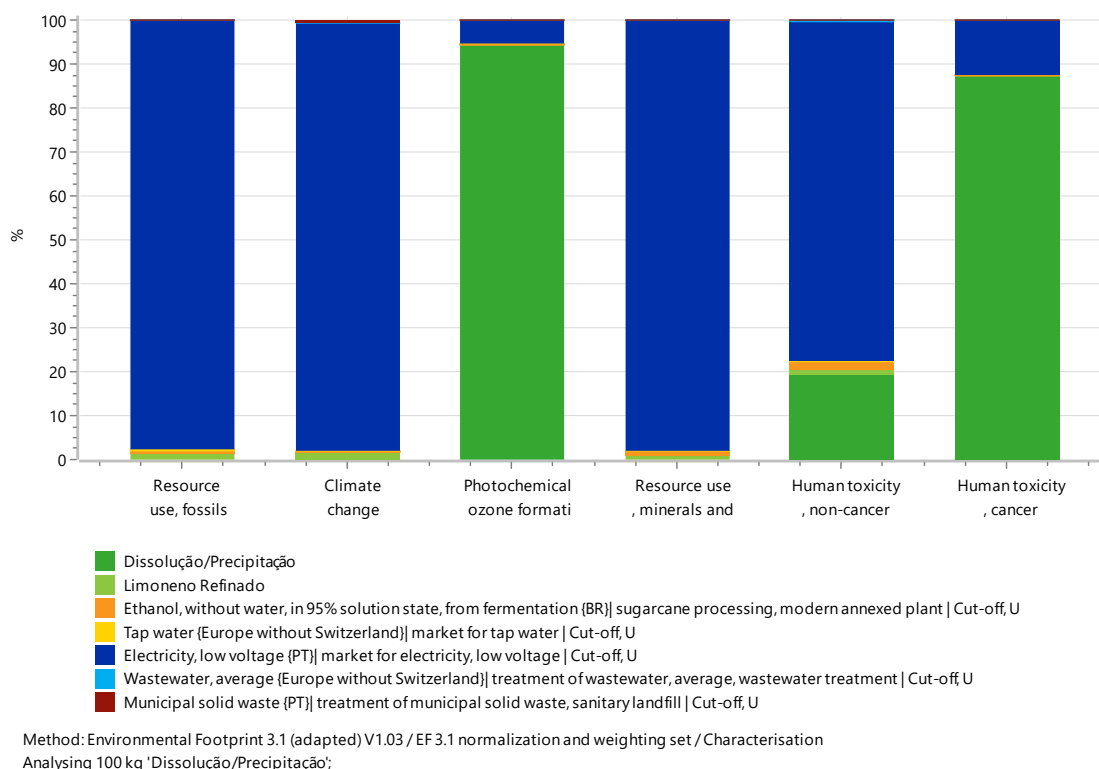


Figura 5.5 - Resultados da caracterização das categorias de impacto ambiental pela metodologia Environmental Footprint.

Formação fotoquímica de ozono

A categoria de impacto mais significativa é a formação fotoquímica de ozono. Nesta categoria de impacto as emissões difusas de etanol (decorrentes de perdas durante o processo de dissolução/precipitação) constitui o fator mais crítico, representando cerca de 94,3% do total desta categoria de impacto. Esta predominância decorre do fator de o etanol ser um composto orgânico volátil (COV) com elevada reatividade fotoquímica, atuando como um precursor de formação de ozono. Com uma contribuição secundária, destaca-se o consumo de energia elétrica (5,21 %), associado à emissão de óxidos de azoto e compostos orgânicos voláteis não metânicos provenientes da combustão de combustíveis fósseis.

O etanol, óxidos de azoto e compostos orgânicos voláteis não metânicos na presença de radiação solar levam à formação de ozono troposférico. Este fenómeno tem efeitos adversos na saúde humana, ao prejudicar a função respiratória e cardiovascular. Adicionalmente, o ozono afeta severamente os ecossistemas.

Utilização de recursos minerais e metais

Em relação à categoria de recursos minerais e metais, que avalia a dissipação de recursos naturais finitos, sendo importante na avaliação da sustentabilidade do processo. Os resultados demonstram que este impacto é quase exclusivamente determinado pelo consumo de energia elétrica (98,10%), em que surge de seguida a produção do limoneno (1,16%). Destaca-se com maior peso a utilização dos recursos telúrio (58,3%), cobre (14,1%), a liga cobre-telúrio é amplamente utilizada na indústria elétrica e eletrónica devido à sua alta condutividade, maquinabilidade e resistência à corrosão, características fundamentais para a construção de componentes elétricos e eletrónicos.

Utilização de recursos fósseis

As destilações necessárias para a recuperação do limoneno e etanol, são operações com elevada intensidade energética. Esta exigência reflete-se na análise desta categoria, onde o consumo de energia elétrica representa 97,8% do impacto total. Por outro lado, a produção de limoneno e etanol contribui com apenas 1,24% e 0,92%, respetivamente. Os impactos desta categoria estão associados ao consumo de recursos fósseis não renováveis, destacando-se o contributo do gás natural (59,5%) e do urânio (20,7%). A presença do gás natural justifica-se pela sua utilização na produção de eletricidade em Portugal (cerca de 22% do mix energético) e pela importação de energia de Espanha, onde este recurso representa cerca de 17% da produção. Em relação ao urânio, o seu impacto provém exclusivamente da energia importada de Espanha, onde a componente de energia nuclear representa cerca de 19% do fornecimento de energia elétrica.

Toxicidade humana, cancerígenos

Em relação à categoria de toxicidade humana, cancerígenos, os resultados demonstram que o D-limoneno se destaca como a substância mais relevante (81,4%), seguido do etanol (5,80%). Este impacto está associado ao processo de dissolução/precipitação, resultante das emissões associadas às perdas de solvente e anti-solvente durante o processo de dissolução/precipitação, estes compostos têm efeitos, como irritação ocular provocada pelo etanol e a irritação cutânea e perigo por aspiração associados ao D-limoneno, estas substâncias representam um risco acrescido no domínio da saúde ocupacional.

Associado ao consumo de energia elétrica existe a emissão para o ar de poluentes como dioxinas (3,96%) e níquel (II) (2,05%).

Toxicidade humana, não cancerígenos

No âmbito da toxicidade humana, não cancerígenos, as emissões encontram-se maioritariamente alocadas ao consumo de energia elétrica (77,4%) e às emissões difusas decorrentes de perdas durante o processo de dissolução/precipitação (19,3%). No que respeita ao consumo energético, o impacto traduz-se maioritariamente na emissão de metais pesados, nomeadamente chumbo (II) (30,3%), Cádmio (II) (15,1%). Em relação às emissões difusas do processo de dissolução/precipitação, traduz-se na emissão de D-limoneno (18,5%) e etanol (0,80%).

Os metais pesados são conhecidos por induzirem efeitos adversos crónicos, como o comprometimento das funções renais, neurotoxicidade e distúrbios no sistema cardiovascular. Adicionalmente, as emissões de D-limoneno e etanol associadas ao processo de dissolução/precipitação, apesar de não apresentarem o mesmo perfil de bioacumulação que os metais pesados, podem desencadear respostas irritativas e inflamatórias, contribuindo para a carga tóxica global do sistema.

Alterações climáticas

No domínio das alterações climáticas, as emissões são quase integralmente determinadas pelo consumo de energia elétrica, que representa 97,3% do impacto total da categoria. Este contributo provém maioritariamente da emissão de dióxido de carbono fóssil (83,9%) e metano fóssil (10,8%). Por sua vez, a produção de limoneno é responsável por 1,63% do impacto total da categoria, sendo que cerca de 87% das emissões correspondem a dióxido de carbono fóssil.

Os resultados evidenciam que o impacto é determinado pela combustão de combustíveis fósseis para a produção de energia elétrica. O dióxido de carbono fóssil constitui a principal emissão identificada, adicionalmente a presença de metano, um gás com elevado potencial para o aquecimento global são fatores determinantes para a pegada carbónica do presente caso de estudo. Sendo o consumo de energia um ponto crítico deste processo, a dependência de fontes fósseis para a produção de energia elétrica pode constituir um obstáculo no contexto de descarbonização.

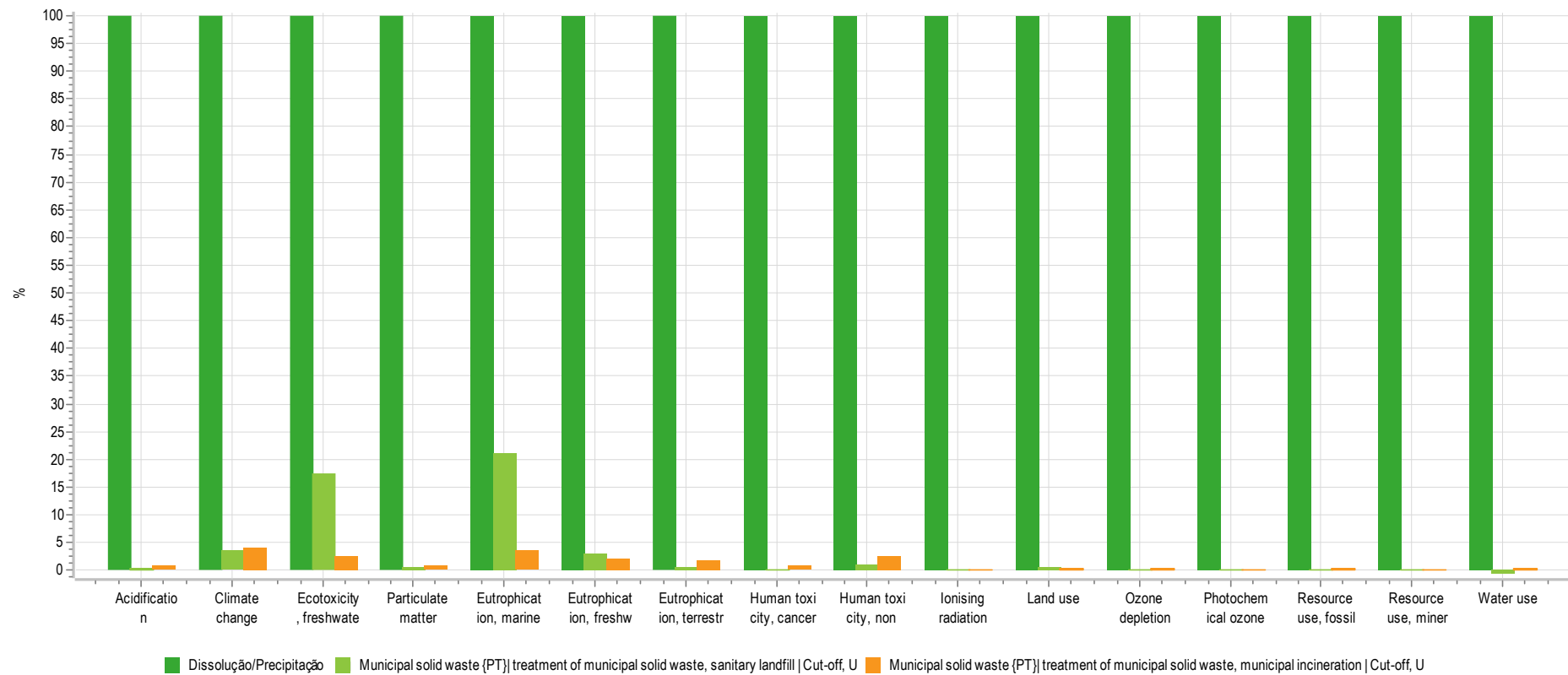
5.4.2. Análise comparativa com deposição em aterro e incineração

Identificados os principais pontos críticos ambientais do processo de dissolução/precipitação, torna-se necessário contextualizar estes resultados face às alternativas atuais quando não ocorre a reciclagem dos resíduos. Para tal, procedeu-se a uma análise comparativa entre a tecnologia proposta e os cenários de deposição em aterro e incineração.

Na Figura 5.6 está representada comparação da caracterização das categorias de impacto entre o processo de dissolução/precipitação, deposição em aterro e incineração, os valores que compõem a figura encontram-se no Anexo D.

A comparação do processo de dissolução/precipitação com os cenários de fim-de-vida aterro e incineração evidencia que os impactos ambientais associados ao processo em estudo são superiores em todas as categorias analisadas. Verifica-se que para a deposição em aterro os principais pontos críticos são a eutrofização marinha e ecotoxicidade da água doce, resultante da produção de lixiviados e emissão de substâncias persistentes no solo. Contudo, quando se compara com o processo de dissolução/precipitação, estes representam apenas 21,3% e 17,4% do impacto total nessas mesmas categorias, respetivamente.

Quanto à incineração dos resíduos plásticos, os pontos críticos principais são as alterações climáticas e a toxicidade humana (não cancerígenos). Estes impactos decorrem da combustão direta dos plásticos, que resulta na libertação de CO₂ e emissão de substâncias durante o processo de queima. No entanto, quando comparados com o processo de dissolução/precipitação, estes representam apenas 4,15% e 2,45% do impacto total, respetivamente.



Method: Environmental Footprint 3.1 (adapted) V1.03 / EF 3.1 normalization and weighting set / Characterisation

Comparing 100 kg 'Dissolução/Precipitação', 100 kg 'Municipal solid waste (PT) treatment of municipal solid waste, sanitary landfill | Cut-off, U' and 100 kg 'Municipal solid waste (PT) treatment of municipal solid waste, municipal incineration | Cut-off, U'.

Figura 5.6 - Comparação dos resultados de caracterização referentes ao processo dissolução/precipitação, deposição em aterro e incineração pela metodologia Environmental Footprint.

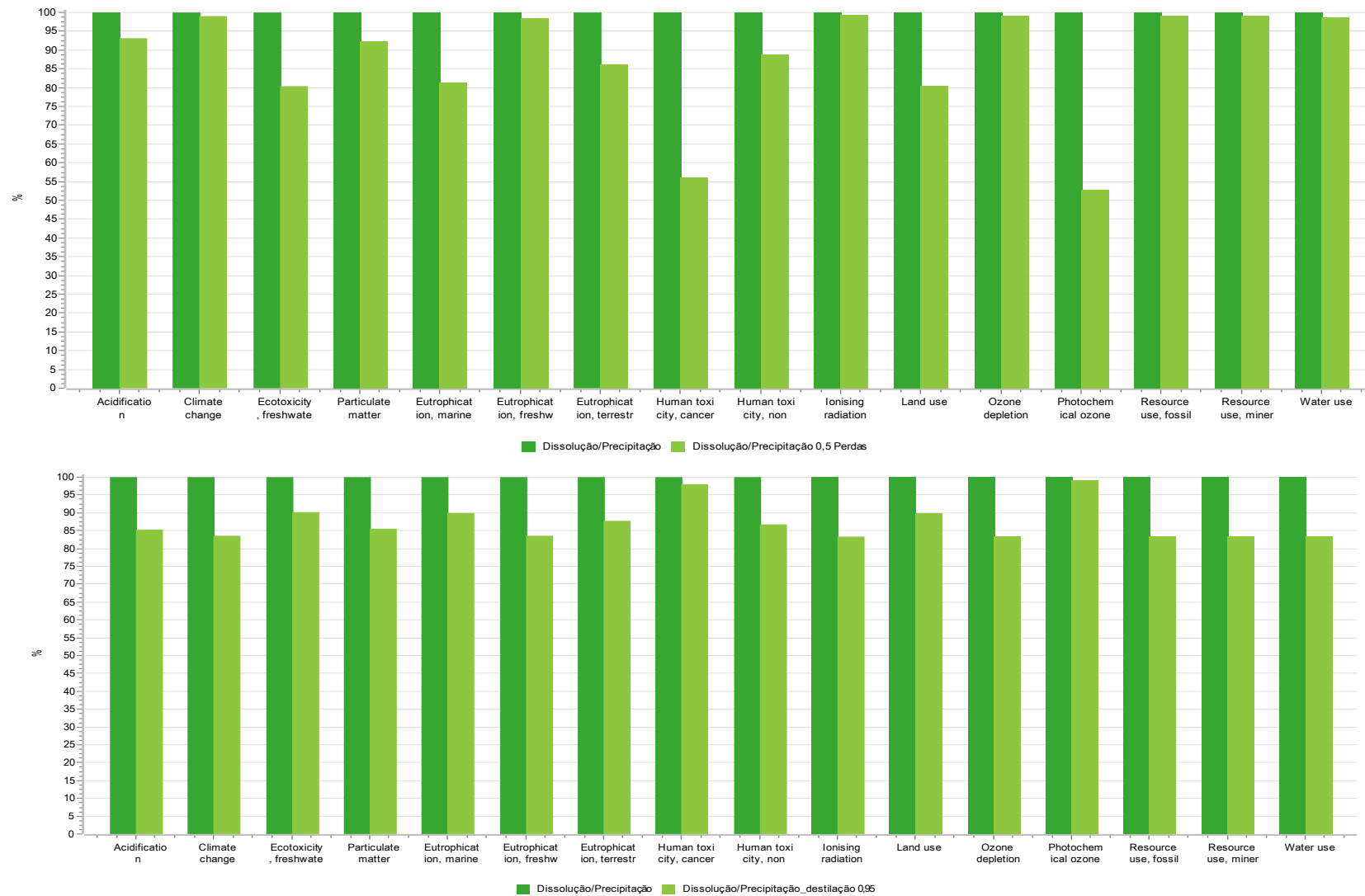
Esta divergência de resultados justifica-se pelo facto de deposição em aterro e incineração serem etapas de tratamento de resíduos de “fim de linha” com baixa complexidade operacional e reduzido consumo de materiais e energia. Esta diferença é explicada, sobretudo, pela maior complexidade do processo em estudo, que envolve um consumo mais significativo de energia e a utilização de solventes, traduzindo-se num aumento dos impactes ao longo do seu ciclo de vida.

5.4.3. Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade foi delineada para testar a robustez do modelo, avaliando a forma como a variação das premissas e quantificação das entradas realizadas no inventário podem influenciar as categorias de impacto ambiental mais relevantes deste estudo. Esta análise permite também simular o comportamento do sistema perante otimizações técnicas, nomeadamente na redução de perdas dos solventes e na eficiência do consumo energético.

Neste contexto, foram definidos cenários alternativos focados nos pontos críticos de maior relevância identificados anteriormente: as perdas de solvente e o consumo de energia associado às etapas de destilação. Relativamente às perdas de solventes ao longo do processo, considerou-se um cenário de otimização em que a taxa de perdas de solventes foi reduzida para metade, 0,5% por cada ciclo de utilização no processo, o que corresponde a um consumo de 28,5 kg de limoneno e 43,5 kg de etanol. Paralelamente, avaliou-se o impacto do incremento da eficiência da etapa de destilação, simulando uma transição dos 80% para os 95%, em que o consumo afeto às etapas de destilação será de 3798,09 kWh, uma redução de cerca de 16% do consumo de energia elétrica em relação ao cenário em estudo.

Na Figura 5.7 encontram-se representadas as comparações dos impactes ambientais entre o cenário base e os dois cenários de sensibilidade propostos, estando os dados detalhados nas tabelas do Anexo E.



Method: Environmental Footprint 3.1 (adapted) V1.03 / EF 3.1 normalization and weighting set / Characterisation
Comparing 100 kg 'Dissolução/Precipitação' with 100 kg 'Dissolução/Precipitação_destilação 0,95';

Figura 5.7 - Resultados da análise de sensibilidade. Comparação entre cenários propostos e cenário base

A análise comparativa entre o cenário de base (1% perdas de solventes) e o cenário proposto para análise de sensibilidade (0,5% perdas de solventes) revela um impacto positivo em todas as categorias ambientais analisadas. No entanto, a magnitude desta redução é variável, permitindo identificar as categorias onde a perda de solventes apresenta maior expressividade.

As categorias onde a redução dos impactos é mais significativa são a formação fotoquímica de ozono e toxicidade humana (cancerígenos), com reduções de 47,4% e 43,9% respetivamente. Nestas categorias, a redução da perda de solvente para metade resulta, quase proporcionalmente, numa redução de metade dos impactos ambientais. Isto deve-se ao facto de estas categorias estarem diretamente ligadas à emissão de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera (provenientes do etanol) e à toxicidade intrínseca do etanol e limoneno.

Com menor expressão, a redução das perdas de solvente reflete-se também na diminuição dos impactos relativos à ecotoxicidade (água doce), eutrofização marinha e terrestre, toxicidade humana (não cancerígenos) e utilização do solo. Estes resultados demonstram que o aumento da eficiência na recuperação dos solventes reduz não só a emissão de poluentes para a atmosfera, como também a carga ambiental sobre os ecossistemas aquáticos e terrestres. As restantes categorias apresentam reduções menos expressivas, situando-se abaixo dos 10%, demonstrando que estas categorias são influenciadas sobretudo pelo consumo energético, revelando uma baixa sensibilidade à variação das perdas de solvente.

Na análise de sensibilidade ao cenário de aumento de eficiência da destilação, verifica-se uma redução homogénea e transversal em quase todas as categorias ambientais (cerca de 15%), as exceções são a formação fotoquímica de ozono e toxicidade humana (cancerígenos), onde a redução é residual, fixando-se em cerca de 1%. Estes resultados são coerentes com a etapa de normalização, que já demonstrava que as perdas de solventes eram o principal ponto crítico nessas categorias, enquanto para as restantes o consumo energético surgia como principal precursor dos impactos. Esta análise confirma que a otimização do consumo energético é uma estratégia fundamental para a redução dos impactos ambientais mais relevantes, uma vez que a redução do consumo de energia se traduz numa diminuição linear dos impactos ambientais associados.

5.4.4. Síntese de resultados e considerações finais

A análise dos resultados da ACV relativamente ao tratamento de uma mistura de resíduos plásticos pelo processo de dissolução/precipitação permitiu identificar os seus principais pontos críticos. Os resultados demonstram que os impactes ambientais do processo estão, na sua maioria, associados ao consumo e emissões de limoneno e de etanol, e ao consumo de energia elétrica. Esta dependência traduz-se não apenas em emissões de poluentes com efeitos adversos na saúde humana e ecossistemas, mas também na depleção de recursos minerais e fósseis.

Em suma, a análise integrada das categorias de impacte revela que a caracterização dos impactes ambientais está maioritariamente alocada à formação fotoquímica de ozono, resultante quase exclusivamente das emissões difusas de etanol. Seguem-se, com contributos significativos, a utilização de recursos minerais e metais e a utilização de recursos fósseis, refletindo a elevada intensidade energética do processo. Embora as categorias de toxicidade humana (cancerígenos e não cancerígenos) e alterações climáticas apresentem menor expressividade relativa, a sua contribuição evidencia a carga de poluentes associada ao consumo de energia elétrica e a perigosidade dos produtos químicos utilizados. Esta hierarquia de impactes demonstra que os dois eixos críticos do processo são: o consumo de solvente e anti-solvente e respetivas perdas durante o processo e o consumo de energia elétrica associado ao processo de dissolução/precipitação, com particular destaque para a etapa de destilação necessária à recuperação do limoneno e etanol.

Ao compararmos o processo de dissolução/precipitação com os cenários de deposição em aterro e incineração, este apresenta impactes ambientais superiores, mas é importante salientar que a deposição em aterro e a incineração não promovem a recuperação dos materiais nem a circularidade dos recursos. Assim, os resultados obtidos sugerem que, embora o processo de dissolução/precipitação apresente impactes ambientais superiores nas condições avaliadas, este apresenta potencial enquanto alternativa de valorização, sendo crucial a sua otimização ao nível de eficiência energética e redução do consumo de solventes, de forma a mitigar os impactes identificados, alinhando o processo com os princípios da economia circular.

A análise de sensibilidade aos dois cenários propostos permitiu confirmar os dois eixos críticos do processo, o consumo de solventes e o consumo de energia. Onde se verificou que

a redução do consumo de solvente e de energia resulta numa diminuição linear dos impactes ambientais associados nas categorias .

Com base nestes resultados a sustentabilidade global do processo de dissolução/precipitação está dependente da minimização das perdas de solvente e anti-solvente e da eficiência energética do sistema. É, contudo, necessário notar que os resultados obtidos estão indexados aos pressupostos definidos para a ACV. Dada a natureza emergente desta tecnologia e à escassez de dados, o modelo ACV baseou-se em dados obtidos à escala laboratorial, complementados por bibliografia para extrapolação de eficiências das operações unitárias e taxas de recuperação. É importante salientar que foi adotada uma abordagem conservadora, particularmente no que respeita às perdas de solvente e anti-solvente, assumindo-se uma taxa de perdas de 1%, valor que poderá estar sobredimensionado face às tecnologias existentes para reações em batch. Esta perspetiva aplica-se, igualmente, à eficiência assumida para a operação de destilação.

6. Conclusões

O presente trabalho permitiu avaliar de forma crítica o potencial e os desafios do processo de dissolução/precipitação para o tratamento de misturas complexas de resíduos plásticos. A análise comparativa com os métodos atuais de reciclagem permitiu concluir que o processo em análise apresenta um elevado potencial estratégico. A sua principal vantagem reside na sua capacidade de tratar misturas de resíduos plásticos complexas, possibilitando a obtenção de polímeros reciclados com propriedades próximas das do polímero virgem.

Os ensaios laboratoriais comprovaram a viabilidade do uso de solventes verdes em detrimento dos solventes tradicionais de origem fóssil. Embora a seleção inicial tenha sido condicionada pela literatura disponível, dada a fase emergente desta tecnologia, foi possível validar uma metodologia de separação com apenas um solvente verde para uma mistura de PS, PEBD, PEAD, PP e PET.

No presente estudo, a aplicação da metodologia de avaliação de ciclo de vida (ACV) revelou-se fundamental para a análise do desempenho ambiental do processo de dissolução/precipitação revelou-se fundamental. Através da ACV foi possível identificar os principais pontos críticos, permitindo uma caracterização dos impactos ambientais de forma a contribuir para o aprofundamento do conhecimento científico deste processo. As categorias de impacto mais relevantes incluíram a formação fotoquímica de ozono, a utilização de recursos minerais e metais, a utilização de recursos fósseis, a toxicidade humana (cancerígenos), a toxicidade humana (não cancerígenos) e as alterações climáticas.

A análise do ACV permitiu concluir que as perdas de limoneno e etanol são responsáveis pelos impactos nas categorias de formação fotoquímica de ozono e toxicidade, enquanto o elevado consumo de energia elétrica, associado principalmente às etapas de destilação, domina as restantes categorias. Importa, contudo, salientar que estes resultados refletem pressupostos de inventário conservadores e condicionados pela escala laboratorial, os quais podem estar sobredimensionados face a uma futura implementação industrial do processo.

Estes impactos identificados foram evidentes na comparação desta tecnologia com a deposição em aterro e incineração, onde revelou impactos significativamente superiores. Embora o processo de dissolução/precipitação apresente impactos ambientais superiores aos da deposição em aterro e incineração, esta análise deve ser interpretada à luz da economia

circular. Conforme as diretrizes da União Europeia, que estabelecem a neutralidade carbónica até 2050 como pilar central, a transição para modelos circulares exige tecnologias que preservem o valor dos materiais. Ao contrário da deposição em aterro e incineração, que se baseiam na deposição definitiva no solo e na destruição do resíduo com recuperação energética, a tecnologia em estudo permite a recuperação do polímero com propriedades próximas ao polímero virgem. Os resultados demonstram que o desempenho ambiental do processo, no seu estado atual de desenvolvimento, é condicionado pela intensidade energética e pelo consumo de solventes. No entanto, o potencial desta tecnologia justifica o aprofundamento da investigação em estudos futuros, com vista à sua otimização e viabilização à escala industrial.

Os resultados da ACV permitem concluir que a otimização deste processo deverá centrar-se na minimização das perdas de solvente e na redução do consumo energético. Sendo o consumo de energia condicionado pela necessidade de destilação para recuperação do solvente e anti-solvente, torna-se prioritário explorar solventes que permitam a recuperação dos polímeros por arrefecimento (como se verificou no caso do PP com o limoneno).

Desenvolvimentos futuros

A natureza emergente desta tecnologia, associada aos resultados obtidos na presente ACV evidencia a existência de oportunidades relevantes de investigação para a consolidação deste processo de reciclagem.

Em primeiro lugar, deverá realizar-se uma análise aprofundada das propriedades mecânicas dos polímeros recuperados. Este passo é fundamental para quantificar o benefício ambiental da substituição do polímero virgem pelo reciclado no modelo de ACV, permitindo modelar com maior precisão o cenário de evitar a extração de matérias-primas fósseis.

Sugere-se a realização de novos ensaios laboratoriais de modo a identificar solventes verdes que permitam a recuperação do polímero por arrefecimento. Esta estratégia permitirá a redução do consumo de reagentes (anti-solventes) e de energia. Os ensaios futuros deverão também focar-se na determinação rigorosa das taxas de recuperação dos polímeros e, principalmente, na monitorização real das perdas de solvente ao longo de todo o processo. Estes dados permitirão substituir as estimativas teóricas por dados empíricos, reduzindo a incerteza do modelo.

Por fim, recomenda-se o desenvolvimento de uma unidade piloto que permita a obtenção de dados de inventário mais realistas de consumos energéticos para as várias operações unitárias. Este passo é fundamental para eliminar o sobredimensionamento dos consumos típicos da extrapolação laboratorial, validando a viabilidade técnica e ambiental do processo num cenário industrial.

Bibliografia ou Referências Bibliográficas

- Achilias, D. S., Giannoulis, A., & Papageorgiou, G. Z. (2009). Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution-reprecipitation technique. *Polymer Bulletin*, 63(3), 449–465. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0104-5>
- Agência Portuguesa do Ambiente. (2025, June 11). <https://apambiente.pt/prevencao-e-gestao-de-riscos/registo-avaliacao-autorizacao-e-restricao-reach>.
- Aldrich. (2023). *Ficha de Dados de Segurança, p-cimeno*.
- Alfonsi, K., Colberg, J., Dunn, P. J., Fevig, T., Jennings, S., Johnson, T. A., Kleine, H. P., Knight, C., Nagy, M. A., Perry, D. A., & Stefaniak, M. (2008). Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organisation. *Green Chemistry*, 10(1), 31–36. <https://doi.org/10.1039/b711717e>
- Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>
- Ansar, M. A., van Zelm, R., & Ragas, A. M. J. (2025). Closing Data Gaps for LCA of Pharmaceutical Production: Estimating Energy Usage by Upscaling Laboratory Data. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 13(47), 20363–20376. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5c04708>
- Aparício, S. C., Castro, P. M., Ribeiro, B. D., & Marrucho, I. M. (2024). Greening the physical recycling of HDPE: dissolution precipitation with natural solvents. *Green Chemistry*, 26(11), 6799–6811. <https://doi.org/10.1039/d3gc04134d>
- Aparício, S. C., Resende, J. V. M., Ribeiro, B. D., & Marrucho, I. M. (2025). Dissolution-Precipitation of Plastic Waste: Current Position and Potential as Green Recycling Technique. *ChemSusChem*, 18(11). <https://doi.org/10.1002/cssc.202500018>
- Arena, U., & Ardolino, F. (2022). Technical and environmental performances of alternative treatments for challenging plastics waste. *Resources, Conservation and Recycling*, 183. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106379>
- Arends, D., Schlummer, M., & Mäurer, A. (2012). Removal of inorganic colour pigments from acrylonitrile butadiene styrene by dissolution-based recycling. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 14(2), 85–93. <https://doi.org/10.1007/s10163-012-0041-5>
- Associação Smart Waste Portugal. (2021). *1º Relatório de Progresso do Pacto Português para os Plásticos*.
- Ayuso-Díaz, I., Perez-Gil, S., Lopez, G., Santamaria, L., & Antoñanzas-González, F. J. (2025). Progress on waste plastics gasification process: A review of operating

- conditions, reactors and catalysts for clean syngas production and tar abatement. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 148). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.06.190>
- Balahbib, A., El Omari, N., Hachlafi, N. EL, Lakhdar, F., El Menyiy, N., Salhi, N., Mrabti, H. N., Bakrim, S., Zengin, G., & Bouyahya, A. (2021). Health beneficial and pharmacological properties of p-cymene. *Food and Chemical Toxicology*, 153.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112259>
- Baltrocchi, A. P. D., Lotti, D., Carnevale Miino, M., Maggi, L., Rada, E. C., & Torretta, V. (2025). Environmental impact of three different engineering thermoplastics: How much does it change when using recycled polyamide? *Journal of Cleaner Production*, 514. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.145769>
- Beghetto, V., Sole, R., Buranello, C., Al-Abkal, M., & Facchin, M. (2021). Recent advancements in plastic packaging recycling: A mini-review. *Materials*, 14(17).
<https://doi.org/10.3390/ma14174782>
- Bucknall, D. G. (2020). Plastics as a materials system in a circular economy: Plastics in the Circular Economy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 378(2176).
<https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0268>
- Burelo, M., Hernández-Varela, J. D., Medina, D. I., & Treviño-Quintanilla, C. D. (2023). Recent developments in bio-based polyethylene: Degradation studies, waste management and recycling. In *Heliyon* (Vol. 9, Number 11). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21374>
- Calvo-Flores, F. G., Monteagudo-Arrebola, M. J., Dobado, J. A., & Isac-García, J. (2018). Green and Bio-Based Solvents. In *Topics in Current Chemistry* (Vol. 376, Number 3). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0191-6>
- Capello, C., Fischer, U., & Hungerbühler, K. (2007). What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. *Green Chemistry*, 9(9), 927–993. <https://doi.org/10.1039/b617536h>
- Carrieri, E., Motte, J., Nachtergaele, P., Mertens, I., Hoogenboom, R., Dewulf, J., & De Meester, S. (2025). Development of a solvent based recycling process for agricultural film. *Resources, Conservation and Recycling*, 212.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107981>
- Caudle, B., Nguyen, T. T. H., & Kataoka, S. (2024). Evaluation of three solvent-based recycling pathways for circular polypropylene. *Green Chemistry*.
<https://doi.org/10.1039/d4gc02646b>

- Cavalcante, J., Hardian, R., & Szekely, G. (2022). Antipathogenic upcycling of face mask waste into separation materials using green solvents. *Sustainable Materials and Technologies*, 32. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00448>
- Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J. H., Abu-Omar, M., Scott, S. L., & Suh, S. (2020). Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(9), 3494–3511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>
- Chemat, F., Vian, M. A., & Cravotto, G. (2012). Green extraction of natural products: Concept and principles. In *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 13, Number 7, pp. 8615–8627). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ijms13078615>
- Chen, S., & Hu, Y. H. (2024). Advancements and future directions in waste plastics recycling: From mechanical methods to innovative chemical processes. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 493). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152727>
- Chen, W., Yang, Y., Lan, X., Zhang, B., Zhang, X., & Mu, T. (2021). Biomass-derived γ -valerolactone: efficient dissolution and accelerated alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate. *Green Chemistry*, 23(11), 4065–4073. <https://doi.org/10.1039/d1gc00665g>
- Council of the EU. (2018, May 22). *Waste management and recycling: Council adopts new rules*. <https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2018/05/22/waste-management-and-recycling-council-adopts-new-rules/>
- de Sousa Cunha, R., Mumbach, G. D., Machado, R. A. F., & Bolzan, A. (2021). A comprehensive investigation of waste expanded polystyrene recycling by dissolution technique combined with nanoprecipitation. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100470. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100470>
- Deng, L., Yang, S., He, H., Chen, J., Zhang, C., Liu, Z., & Wang, L. (2025). A “polymer-to-polymer” recycling of PET by the dissolution-precipitation strategy. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(2). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.115684>
- Deshmukh, D., Kulkarni, H., Srivats, D. S., Bhanushali, S., & More, A. P. (2024). Recycling of acrylonitrile butadiene styrene (ABS): a review. In *Polymer Bulletin* (Vol. 81, Number 13, pp. 1–38). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s00289-024-05269-y>
- Ecoinvent Support. (2024, February 14). *System Models*. <https://support.ecoinvent.org/system-models>
- European Commission. (2015). *The EU's Circular Economy Action Plan*.

- European Commission. (2018). *Uma Estratégia Europeia para os Plásticos na Economia Circular*.
https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/EllenMacArthurFoundation_TheNewPlasticsEconomy_Pages.pdf
- European Commission. (2019, December 11). *Pacto Ecológico Europeu*.
<https://www.consilium.europa.eu/pt/policies/european-green-deal/>
- European Commission. (2022, November 30). *European Green Deal: Putting an end to wasteful packaging, boosting reuse and recycling*.
https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_22_7155
- European Parliament. (2023, May 24). *Circular economy: definition, importance and benefits*.
<https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20151201STO05603/circular-economy-definition-importance-and-benefits>
- European Parliament and of the Council. (2006). *Regulation (EC) No 1907/2006*.
- European Parliament and the Council of the European Union. (2024). *Regulation (EU) 2025/40 of the European Parliament and of the Council of 19 December 2024 on packaging and packaging waste, amending Regulation (EU) 2019/1020 and Directive (EU) 2019/904, and repealing Directive 94/62/EC (Text with EEA relevance)*.
<http://data.europa.eu/eli/reg/2024/1781/oj>
- Ferreira, A. M., Sucena, I., Otero, V., Angelin, E. M., Melo, M. J., & Coutinho, J. A. P. (2022). Pretreatment of plastic waste: Removal of colorants from hdpe using biosolvents. *Molecules*, 27(1). <https://doi.org/10.3390/molecules27010098>
- Gil-Jasso, N. D., Segura-González, M. A., Soriano-Giles, G., Neri-Hipolito, J., López, N., Mas-Hernández, E., Barrera-Díaz, C. E., Varela-Guerrero, V., & Ballesteros-Rivas, M. F. (2019). Dissolution and recovery of waste expanded polystyrene using alternative essential oils. *Fuel*, 239, 611–616.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.055>
- Gorre, C., & Tumolva, T. P. (2020). Solvent and non-solvent selection for the chemical recycling of waste Polyethylene (PE) and Polypropylene (PP) metallized film packaging materials. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 463(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/463/1/012070>
- Hanschmann, B. (2023). Precipitation of Polypropylene and Polyethylene Terephthalate Powders Using Green Solvents via Temperature and Antisolvent-Induced Phase Separation. *Advances in Polymer Technology*, 2023.
<https://doi.org/10.1155/2023/7651796>
- Hasan, M. M., Haque, R., Jahirul, M. I., & Rasul, M. G. (2025). Pyrolysis of plastic waste for sustainable energy Recovery: Technological advancements and environmental

- p>impacts. In
- Energy Conversion and Management*
- (Vol. 326). Elsevier Ltd.
-
- <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2025.119511>
- Henderson, R. K., Jiménez-González, C., Constable, D. J. C., Alston, S. R., Inglis, G. G. A., Fisher, G., Sherwood, J., Binks, S. P., & Curzons, A. D. (2011). Expanding GSK's solvent selection guide – embedding sustainability into solvent selection starting at medicinal chemistry. *Green Chemistry*, 13(4), 854–862.
<https://doi.org/10.1039/c0gc00918k>
- Houssini, K., Li, J., & Tan, Q. (2025). Complexities of the global plastics supply chain revealed in a trade-linked material flow analysis. *Communications Earth and Environment*, 6(1). <https://doi.org/10.1038/s43247-025-02169-5>
- Ikegwu, U. M., Munguía-López, A. del C., Zavala, V. M., & Van Lehn, R. C. (2025). Screening green solvents for multilayer plastic film recycling processes. *Computers and Chemical Engineering*, 199. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2025.109129>
- Karanam, K., Okoffo, E. D., Shukla, P., Thomas, K. V., & Rudolph, V. (2024). Preparation of polystyrene microplastic particles by solvent-dissolution-precipitation. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 7. <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100144>
- Karrech, A., & Zhou, H. (2025). A systematic review on the recycling of polyurethane products from offshore applications. *Circular Economy*, 4(1), 100129.
<https://doi.org/10.1016/j.cec.2025.100129>
- Keith, L. H., Gron, L. U., & Young, J. L. (2007). Green analytical methodologies. In *Chemical Reviews* (Vol. 107, Number 6, pp. 2695–2708).
<https://doi.org/10.1021/cr068359e>
- Lee, J. E., Lee, D., Lee, J., & Park, Y. K. (2025). Current methods for plastic waste recycling: Challenges and opportunities. In *Chemosphere* (Vol. 370). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.143978>
- Lee, T., Kwon, D., Lee, S., Kim, Y., Kim, J. Y., Song, H., Jung, S., Lee, J., Tsang, Y. F., Kim, K. H., & Kwon, E. E. (2025). Recovery of chemicals and energy through thermo-chemical processing of plastic waste. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 108). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2025.101219>
- Maddah, H. A. (2016). Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *American Journal of Polymer Science*, 6(1), 1–11. <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20160601.01>
- Maisels, A., Hiller, A., & Simon, F. G. (2022). Chemical Recycling for Plastic Waste: Status and Perspectives. In *ChemBioEng Reviews* (Vol. 9, Number 6, pp. 541–555). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/cben.202200024>
- Makarichi, L., Jutidamrongphan, W., & Techato, K. anan. (2018). The evolution of waste-to-energy incineration: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 91, pp. 812–821). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.088>

- Marshall, J. E., Middleton, B., Gastol, D., Sommerville, R., McElroy, C. R., Kendrick, E., & Goodship, V. (2022). Benign solvents for recycling and re-use of a multi-layer battery pouch. *Materials Advances*, 3(12), 4973–4981. <https://doi.org/10.1039/d2ma00239f>
- Martínez-Narro, G., Hassan, S., & Phan, A. N. (2024). Chemical recycling of plastic waste for sustainable polymer manufacturing – A critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(2). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112323>
- Martín-Luengo, M. A., Yates, M., Martínez Domingo, M. J., Casal, B., Iglesias, M., Esteban, M., & Ruiz-Hitzky, E. (2008). Synthesis of p-cymene from limonene, a renewable feedstock. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81(3–4), 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.12.003>
- Millipore. (2023). *Ficha de Dados de Segurança, limoneno*.
- Munaro, M., & Akcelrud, L. (2008). Correlations between composition and crystallinity of LDPE/HDPE blends. *Journal of Polymer Research*, 15(1), 83–88. <https://doi.org/10.1007/s10965-007-9146-2>
- Munguía-López, A. del C., Göreke, D., Sánchez-Rivera, K. L., Aguirre-Villegas, H. A., Avraamidou, S., Huber, G. W., & Zavala, V. M. (2023). Quantifying the environmental benefits of a solvent-based separation process for multilayer plastic films. *Green Chemistry*, 25(4), 1611–1625. <https://doi.org/10.1039/d2gc04262b>
- OECD. (2022a). *Global Plastics Outlook Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options*.
- OECD. (2022b). *Global Plastics Outlook: Policy Scenarios to 2060*. OECD. <https://doi.org/10.1787/aa1edf33-en>
- Pan, D., Su, F., Liu, C., & Guo, Z. (2020). Research progress for plastic waste management and manufacture of value-added products. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 3(4), 443–461. <https://doi.org/10.1007/s42114-020-00190-0>
- Pilapitiya, N., & Ratnayake, A. (2024). The world of plastic waste: A review. In *Cleaner Materials* (Vol. 11). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2024.100220>
- Plastics Europe. (2025). *Plastics the Fast Facts 2025*. <https://doi.org/10.1%>
- Pourbafrani, M., McKechnie, J., Maclean, H. L., & Saville, B. A. (2013). Life cycle greenhouse gas impacts of ethanol, biomethane and limonene production from citrus waste. *Environmental Research Letters*, 8(1). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/1/015007>
- Prat, D., Hayler, J., & Wells, A. (2014). A survey of solvent selection guides. *Green Chemistry*, 16(10), 4546–4551. <https://doi.org/10.1039/c4gc01149j>

- Prat, D., Pardigon, O., Flemming, H. W., Letestu, S., Ducandas, V., Isnard, P., Guntrum, E., Senac, T., Ruisseau, S., Cruciani, P., & Hosek, P. (2013). Sanofi's Solvent Selection Guide: A Step Toward More Sustainable Processes. *Organic Process Research and Development*, 17(12), 1517–1525. <https://doi.org/10.1021/op4002565>
- Saleem, J., Moghal, Z. K. B., Tahir, F., Al-Ansari, T., & McKay, G. (2025). Assessing environmental impacts of various solvent-dissolution routes for the pelletization of mixed plastic waste. *Environmental Technology and Innovation*, 37. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103903>
- Sánchez-Camargo, A. del P., Bueno, M., Parada-Alfonso, F., Cifuentes, A., & Ibáñez, E. (2019). Hansen solubility parameters for selection of green extraction solvents. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 118, pp. 227–237). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.046>
- Sánchez-Rivera, K. L., Munguía-López, A. del C., Zhou, P., Cecon, V. S., Yu, J., Nelson, K., Miller, D., Grey, S., Xu, Z., Bar-Ziv, E., Vorst, K. L., Curtzwiler, G. W., Van Lehn, R. C., Zavala, V. M., & Huber, G. W. (2023). Recycling of a post-industrial printed multilayer plastic film containing polyurethane inks by solvent-targeted recovery and precipitation. *Resources, Conservation and Recycling*, 197. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107086>
- Sánchez-Rivera, K. L., Zhou, P., Radkevich, E., Sharma, A., Bar-Ziv, E., Van Lehn, R. C., & Huber, G. W. (2025). A solvent-targeted recovery and precipitation scheme for the recycling of up to ten polymers from post-industrial mixed plastic waste. *Waste Management*, 194, 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2025.01.022>
- Sarda, P., Hanan, J. C., Lawrence, J. G., & Allahkarami, M. (2022). Sustainability performance of polyethylene terephthalate, clarifying challenges and opportunities. In *Journal of Polymer Science* (Vol. 60, Number 1, pp. 7–31). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/pol.20210495>
- Satchanska, G., Davidova, S., & Petrov, P. D. (2024). Natural and Synthetic Polymers for Biomedical and Environmental Applications. In *Polymers* (Vol. 16, Number 8). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/polym16081159>
- Satira, A., Espro, C., Paone, E., Calabrò, P. S., Pagliaro, M., Ciriminna, R., & Mauriello, F. (2021). The limonene biorefinery: From extractive technologies to its catalytic upgrading into p-cymene. In *Catalysts* (Vol. 11, Number 3, pp. 1–16). MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal11030387>
- Schlummer, M., Wolff, F., & Mäurer, A. (2016). *Recovery of PC/ABS from WEEE Plastic Shred by the CreaSolv® Process*. Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration.

- Shikata, S., Watanabe, T., Hattori, K., Aoyama, M., & Miyakoshi, T. (2011). Dissolution of polystyrene into cyclic monoterpenes present in tree essential oils. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 13(2), 127–130. <https://doi.org/10.1007/s10163-011-0005-1>
- Singh, A., Chauhan, A., & Gaur, R. (2025). A comprehensive review on the synthesis, properties, environmental impacts, and chemiluminescence applications of polystyrene (PS). *Discover Chemistry*, 2(1). <https://doi.org/10.1007/s44371-025-00125-y>
- Smith, J., & Vignieri, S. (2021). *A DEVIL'S BARGAIN*. <https://www.science.org>
- Suárez-Macías, J., Terrones-Saeta, J. M., Iglesias-Godino, F. J., & Corpas-Iglesias, F. A. (2020). Surface treatments with dichloromethane to eliminate printing lines on polycarbonate components printed by fused deposition modelling technology. *Materials*, 13(12). <https://doi.org/10.3390/ma13122724>
- Umdagas, L., Orozco, R., Heeley, K., Thom, W., & Al-Duri, B. (2025). Advances in chemical recycling of polyethylene terephthalate (PET) via hydrolysis: A comprehensive review. In *Polymer Degradation and Stability* (Vol. 234). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2025.111246>
- Vollmer, I., Jenks, M. J. F., Roelands, M. C. P., White, R. J., van Harmelen, T., de Wild, P., van der Laan, G. P., Meirer, F., Keurentjes, J. T. F., & Weckhuysen, B. M. (2020). Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste. In *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 59, Number 36, pp. 15402–15423). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/anie.201915651>
- Warner, J. C., Cannon, A. S., & Dye, K. M. (2004). Green chemistry. *Environmental Impact Assessment Review*, 24(7–8), 775–799. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2004.06.006>
- Weeden, G. S., Soepriatna, N. H., & Wang, N.-H. L. (2015). Method for Efficient Recovery of High-Purity Polycarbonates from Electronic Waste. *Environmental Science & Technology*, 49(4), 2425–2433. <https://doi.org/10.1021/es5055786>
- Wong, P. K., Lui, Y. W., Tao, Q., & Lui, M. Y. (2024). Solvent-targeted recovery of all major materials in beverage carton packaging waste. *Resources, Conservation and Recycling*, 202. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107367>
- Yu, J., Munguía-López, A. del C., Cecon, V. S., Sánchez-Rivera, K. L., Nelson, K., Wu, J., Kolapkar, S., Zavala, V. M., Curtzwiler, G. W., Vorst, K. L., Bar-Ziv, E., & Huber, G. W. (2023). High-purity polypropylene from disposable face masks via solvent-targeted recovery and precipitation. *Green Chemistry*, 25(12), 4723–4734. <https://doi.org/10.1039/d3gc00205e>

- Zhang, X., Feng, X., Guo, W., Zhang, C., & Zhang, X. (2024). Chemically recyclable polyvinyl chloride-like plastics. *Nature Communications* , 15(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-024-52852-y>
- Zhao, Y. B., Lv, X. D., Yang, W. D., & Ni, H. G. (2017). Laboratory simulations of the mixed solvent extraction recovery of dominate polymers in electronic waste. *Waste Management*, 69, 393–399. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.018>
- Zhao, Y.-B., Lv, X.-D., & Ni, H.-G. (2018). Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review. *Chemosphere*, 209, 707–720. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.095>
- Zhou, P., Yu, J., Sánchez-Rivera, K. L., Huber, G. W., & Van Lehn, R. C. (2023). Large-scale computational polymer solubility predictions and applications to dissolution-based plastic recycling. *Green Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/d3gc00404j>

Anexos

Anexo A – Informação compilada do processo de dissolução/precipitação da análise da bibliografia disponível

Tabela A.1 - Compilação da informação relevante do processo de dissolução precipitação referente à análise da bibliografia disponível.

Polímero	Solvente	Origem	Condições de Dissolução/ Modo de Precipitação
PET	Gama-Valerolactona (GVL)	Verde/Renovável	PET dissolvido à temperatura de 160 °C, durante 60 minutos. Precipitação por arrefecimento da solução. (Sánchez-Rivera et al., 2025)
			Aquecimento da solução com o PET a 120 °C durante 60 minutos (dilatação), dissolução a 170 °C durante 2 minutos. Precipitação mediante a adição de anti-solvente (água). (W. Chen et al., 2021)
			PET dissolvido à temperatura de 190 °C, durante 11 minutos. Precipitação com adição de solução de etanol pré-aquecido a 145 °C. (Hanschmann, 2023)
	Dimetil Isossorbida (DMI)	Verde/Renovável	Dissolução do PET num frasco cilíndrico de pressão da Synthware™ a 180 °C durante 24 minutos. Precipitação mediante a adição de anti-solvente (água). (Deng et al., 2025)
PP	o-Xileno	Não Renovável	PP dissolvido à temperatura de 115 °C, durante 30 minutos. Precipitação por arrefecimento. (Sánchez-Rivera et al., 2025)
			Lavagem do PP utilizando o solvente a 100 °C, durante 30 minutos. Posteriormente, o polímero foi dissolvido com o solvente a 140 °C durante 30 minutos. Precipitação mediante a utilização de anti-solvente (Hexano) a 40 °C. (Caudle et al., 2024)

Polímero	Solvente	Origem	Condições de Dissolução/ Modo de Precipitação
PP	Limoneno	Verde/Renovável	Dissolução do PP a 90 °C durante 20 minutos. Neste estudo não realizaram a precipitação do polímero. (Marshall et al., 2022)
	p-cimeno	Verde/Renovável	Dissolução do PP a 140 °C durante 20 minutos. Precipitação mediante a adição de anti-solvente (etanol). (Cavalcante et al., 2022)
			Dissolução do PP a 120 °C. Precipitação mediante adição de anti-solvente (acetona). (Gorre & Tumolva, 2020)
			O PP foi dissolvido numa mistura composta por 44 wt% de p-cimeno e 56 wt% de 1-hexanol (anti-solvente), a 140 °C durante 70 minutos. A precipitação ocorreu por arrefecimento da solução até aos 100 °C, tendo sido mantida a esta temperatura durante 10 minutos para promover a precipitação. (Hanschmann, 2023)
	Tetrahidropirano (THP)	Verde/Renovável	Dissolução do PP a 88° C durante 60 minutos. A precipitação mediante a evaporação do solvente. (Zhou et al., 2023)
	Tolueno	Não Renovável	Dissolução do PP a 90 °C, 100 °C e 110 °C, com diferentes tempos de dissolução: 5 minutos, 10 minutos, 30 minutos e 60 minutos. Precipitação mediante arrefecimento da solução até aos 60 °C. (Yu et al., 2023)
PEBD	o-Xileno	Não Renovável	PEBD dissolvido à temperatura de 80 °C, durante 30 minutos. Precipitação por arrefecimento. (Sánchez-Rivera et al., 2025)
			Dissolução do PEBD a 100 °C durante 30 minutos. A precipitação foi mediante a adição de anti-solvente, foi testado o uso de metanol e n-hexano. (Achilias et al., 2009)
	Limoneno	Verde/Renovável	Dissolução do PEBD a 90 °C durante 30 minutos. Precipitação mediante arrefecimento da solução até aos 40 °C. (Carrieri et al., 2025)

Polímero	Solvente	Origem	Condições de Dissolução/ Modo de Precipitação
PEAD	o-Xileno	Não Renovável	PEAD dissolvido à temperatura de 95 °C, durante 30 minutos. Precipitação por arrefecimento. (Sánchez-Rivera et al., 2025)
			Dissolução do PEAD a 100 °C durante 30 minutos. A precipitação foi mediante a adição de anti-solvente, foi testado o uso de metanol e n-hexano. (Achilias et al., 2009)
	Limoneno	Verde/Renovável	Dissolução do PEAD a 100 °C durante 7 minutos, a 110 °C durante 4 minutos e 120 °C durante 3 minutos. A precipitação foi mediante a adição de anti-solvente (etanol). (Aparício et al., 2024)
			Dissolução do PEAD a 140 °C durante 30 minutos. A precipitação foi mediante a adição de anti-solvente. (Ferreira et al., 2022)
	p-Cimeno	Verde/Renovável	Dissolução do PEAD a 110 °C durante 10 minutos. Precipitação mediante a adição de anti-solvente (etanol). (Aparício et al., 2024)
	α -Pineno	Verde/Renovável	Dissolução do PEAD a 110 °C durante 10 minutos. Precipitação mediante a adição de anti-solvente (etanol). (Aparício et al., 2024)
PE	Dodecano	Não Renovável	Dissolução do PE a 95 °C durante 30 minutos. Precipitação mediante arrefecimento da solução até aos 35 °C (Sánchez-Rivera et al., 2023)
			Dissolução do PE a 120 °C durante 60 minutos. Precipitação mediante a adição de anti-solvente (álcool isopropílico). (Zhou et al., 2023)
	p-cimeno	Verde/Renovável	Dissolução do PE a 95 °C. Precipitação mediante a adição de anti-solvente (acetona). (Gorre & Tumolva, 2020)

Polímero	Solvente	Origem	Condições de Dissolução/ Modo de Precipitação
PE	Tolueno	Não Renovável	Dissolução do PE a 95 °C. Foi testada a precipitação por arrefecimento até aos 35 °C e por adição de anti-solvente (acetona). (Munguía-López et al., 2023)
			Dissolução do PE a 110 °C. Precipitação mediante arrefecimento da solução até aos 25 °C. (Ikegwu et al., 2025)
PS	Tolueno	Não renovável	PS dissolvido à temperatura de 35 °C, durante 30 minutos. Precipitação mediante a adição de anti-solvente (álcool isopropílico). (Sánchez-Rivera et al., 2025)
			Dissolução do PS durante 30 minutos 25 °C, 50 °C e 100 °C. Precipitação mediante a adição de anti-solvente (n-hexano). (Achilias et al., 2009)
	Limoneno	Verde/Renovável	Dissolução do PS a diferentes temperaturas, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C, com tempos de dissolução entre 1 e 4 minutos. Precipitação mediante evaporação do solvente. (Shikata et al., 2011)
	Ciclohexano	Não Renovável	Dissolução do PS durante 2 minutos. Precipitação mediante a adição de anti-solvente (metanol). (Karanam et al., 2024)
	Dimetil Isossorbida (DMI)	Verde/Renovável	Dissolução do PS à temperatura ambiente. Precipitação mediante a adição de anti-solvente (água). (Deng et al., 2025)
	Acetato de etilo	Verde/Renovável	Dissolução do PS à temperatura ambiente durante 10 minutos. Precipitação mediante a adição de anti-solvente (etanol). (de Sousa Cunha et al., 2021)
	Óleo Essencial de Eucalipto	Verde/Renovável	Dissolução do PS à temperatura ambiente. Precipitação mediante a adição de anti-solvente (metanol). (Gil-Jasso et al., 2019)

Polímero	Solvente	Origem	Condições de Dissolução/ Modo de Precipitação
PS	Óleo Essencial de Anis Estrelado	Verde/Renovável	Dissolução do PS à temperatura ambiente. Precipitação mediante a adição de anti-solvente (metanol). (Gil-Jasso et al., 2019)
	o-Xileno	Não Renovável	Dissolução do PS durante 30 minutos 25 °C, 50 °C e 100 °C. Precipitação mediante a adição de anti-solvente (metanol). (Achilias et al., 2009)

Anexo B – Análise aos solventes limoneno e p-cimeno segundo o Regulamento REACH

Tabela B.2 - Comparação perigos do limoneno e p-cimeno, regulamento REACH

Solvente	Pictogramas	Advertências de Perigo (H)	Recomendações de Prudência (P)
Limoneno	   	H226 - Líquido e vapor inflamáveis. H304 - Pode ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias. H315 - Provoca irritação cutânea. H317 - Pode provocar uma reação alérgica cutânea. H410 - Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.	P210 - Manter afastado do calor, superfícies quentes, faísca, chama aberta e outras fontes de ignição. Não fumar. P273 - Evitar a libertação para o ambiente. P280 - Usar luvas e óculos de proteção. P301 + P310 - Em caso de ingestão: Contate imediatamente um Centro de Informação Toxicológica/médico. P303 + P361 + P353 – Em caso de contato com a pele (ou com o cabelo): Retire imediatamente toda a roupa contaminada. Enxague a pele com água. P331 – Não provoque vômito.
p-cimeno	   	H226 - Líquido e vapor inflamáveis. H304 - Pode ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias. H331 - Tóxico se inalado. H361f - Suspeito que prejudique a fertilidade. H411 - Tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.	P202 - Não manuseie o produto antes de ter lido e compreendido todas as precauções de segurança. P210 - Mantenha afastado do calor/ faísca/ chama aberta/ superfícies quentes. Não fume. P273 - Evite a liberação para o meio ambiente. P301 + P310 - Em caso de ingestão: Contate imediatamente um Centro de Informação Toxicológica/médico. P304 + P340 + P311 Em caso de inalação: Remova a pessoa para local ventilado e a mantenha em repouso numa posição que não dificulte a respiração. Contate um CENTRO DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA/ médico. P331 - Não provocar o vômito.

Anexo C – Resultados da Normalização

Resultados da normalização para comparação das várias categorias de impacto.

Tabela C.3 – Resultados da Normalização das categorias de impacto

Damage Category	Total	Dissolução/ Precipitação	Limoneno Refinado	Ethanol, without water, in 95% solution state, from fermentation {BR} sugarcane processing, modern annexed plant Cut-off, U	Tap water {Europe without Switzerland} market for tap water Cut-off, U	Electricity, low voltage {PT} market for electricity, low voltage Cut-off, U	Wastewater, average {Europe without Switzerland} treatment of wastewater, average, wastewater treatment Cut-off, U	Municipal solid waste {PT} treatment of municipal solid waste, sanitary landfill Cut-off, U
Photochemical ozone formation	1,7097617	1,6124985	0,001307149	0,006681292	5,56E-06	0,089153752	6,18E-06	0,000109318
Human toxicity, cancer	0,32025441	0	0,00371819	0,002245714	6,04E-06	0,31427048	5,86E-06	8,13E-06
Resource use, minerals and metals	0,29321834	0	0,003634621	0,002700181	1,94E-05	0,28677505	1,39E-05	7,52E-05
Resource use, fossils	0,19746481	0,17215783	0,000300794	0,000829112	4,91E-06	0,024152607	4,96E-06	1,46E-05
Human toxicity, non-cancer	0,18736767	0,036247346	0,001791149	0,003850505	3,03E-05	0,1450302	0,00012123	0,000296981
Climate change	0,14933972	0	0,002427191	0,000673618	9,31E-06	0,14535986	1,04E-05	0,000859369
Eutrophication, freshwater	0,14901308	0	0,001792212	0,002847739	2,80E-05	0,14342425	0,000189802	0,000731071
Acidification	0,119588	0	0,002345191	0,013954315	6,74E-06	0,10320605	7,31E-06	6,84E-05

Damage Category	Total	Dissolução/ Precipitação	Limoneno Refinado	Ethanol, without water, in 95% solution state, from fermentation {BR} sugarcane processing, modern annexed plant Cut-off, U	Tap water {Europe without Switzerland} market for tap water Cut-off, U	Electricity, low voltage {PT} market for electricity, low voltage Cut-off, U	Wastewater, average {Europe without Switzerland} treatment of wastewater, average, wastewater treatment Cut-off, U	Municipal solid waste {PT} treatment of municipal solid waste, sanitary landfill Cut-off, U
Water use	0,084216457	0	0,001258309	0,000795551	0,00087754	0,082259725	-0,00087631	-9,84E-05
Ecotoxicity, freshwater	0,083907903	0,002306247	0,000649509	0,030005633	4,03E-06	0,048305955	0,000186191	0,002450337
Eutrophication, terrestrial	0,073165172	0	0,000702922	0,019495267	3,95E-06	0,052891284	7,37E-06	6,44E-05
Eutrophication, marine	0,071873344	0	0,000561614	0,026326173	3,73E-06	0,042195214	0,000217504	0,002569106
Particulate matter	0,066845478	0	0,001325497	0,008853043	7,30E-06	0,05658606	6,01E-06	6,76E-05
Ionising radiation	0,055451652	0	0,000608073	7,16E-05	6,18E-06	0,054759635	3,99E-06	2,21E-06
Land use	0,015503891	0	0,000110799	0,005997504	3,31E-07	0,009382563	4,81E-07	1,22E-05
Ozone depletion	0,000634009	0	7,43E-06	6,37E-06	1,99E-08	0,000620039	1,59E-08	1,32E-07

Anexo D – Tabela com a apresentação dos resultados da caracterização – Comparação entre dissolução/precipitação, deposição em aterro e incineração

Resultados da caracterização para comparação do processo de dissolução/precipitação com deposição em aterro e incineração.

Tabela D.4 – Resultados da caracterização da comparação entre o processo de dissolução/precipitação, deposição em aterro e incineração

Impact category	Unit	Dissolução/ Precipitação	Municipal solid waste {PT} treatment of municipal solid waste, sanitary landfill Cut- off, U	Municipal solid waste {PT} treatment of municipal solid waste, municipal incineration Cut-off, U
Acidification	mol H ⁺ eq	6,6454503	0,022623941	0,050072965
Climate change	kg CO ₂ eq	1127,9753	38,641414	46,812991
Ecotoxicity, freshwater	CTU _e	4758,9698	827,34125	118,19371
Particulate matter	disease inc.	3,98E-05	2,40E-07	3,35E-07
Eutrophication, marine	kg N eq	1,4047776	0,29893075	0,050131292
Eutrophication, freshwater	kg P eq	0,23944199	0,006993336	0,004665068
Eutrophication, terrestrial	mol N eq	12,93231	0,067749485	0,24022615
Human toxicity, cancer	CTU _h	3,41E-06	1,50E-09	2,48E-08
Human toxicity, non-cancer	CTU _h	2,41E-05	2,28E-07	5,90E-07
Ionising radiation	kBq U-235 eq	234,01503	0,055641275	0,10375141

Impact category	Unit	Dissolução/ Precipitação	Municipal solid waste {PT} treatment of municipal solid waste, sanitary landfill Cut- off, U	Municipal solid waste {PT} treatment of municipal solid waste, municipal incineration Cut-off, U
Land use	Pt	12705,411	59,586435	22,342116
Ozone depletion	kg CFC11 eq	3,32E-05	4,11E-08	9,98E-08
Photochemical ozone formation	kg NMVOC eq	69,859492	0,026590759	0,060977549
Resource use, fossils	MJ	19060,441	29,114521	50,118704
Resource use, minerals and metals	kg Sb eq	0,020375423	3,08E-06	8,19E-06
Water use	m3 depriv.	965,85401	-6,7153577	3,3835195

Anexo E – Tabela com a apresentação dos resultados da caracterização – Análise de sensibilidade

Resultados da caracterização para comparação do cenário de base do processo de dissolução/precipitação com o cenário 0,5% perdas de solvente e o cenário de eficiência da destilação de 95%.

Tabela E.5 – Resultados da caracterização dos cenários propostos para análise de sensibilidade

Impact category	Unit	Dissolução/ Precipitação	Dissolução/Precipitação 0,5% Perdas	Dissolução/Precipitação_destilação 0,95% eficiência
Acidification	mol H+ eq	6,6454503	6,1925723	5,6713154
Climate change	kg CO2 eq	1127,9753	1116,265	941,48945
Ecotoxicity, freshwater	CTUe	4758,9698	3824,2411	4293,6111
Particulate matter	disease inc.	3,98E-05	3,68E-05	3,41E-05
Eutrophication, marine	kg N eq	1,4047776	1,1420142	1,2646963
Eutrophication, freshwater	kg P eq	0,23944199	0,23571413	0,20029705
Eutrophication, terrestrial	mol N eq	12,93231	11,147244	11,344374
Human toxicity, cancer	CTUh	3,41E-06	1,91E-06	3,34E-06
Human toxicity, non-cancer	CTUh	2,41E-05	2,14E-05	2,09E-05
Ionising radiation	kBq U-235 eq	234,01503	232,58094	194,76257
Land use	Pt	12705,411	10202,539	11399,401
Ozone depletion	kg CFC11 eq	3,32E-05	3,28E-05	2,77E-05
Photochemical ozone formation	kg NMVOC eq	69,859492	36,753594	69,240754
Resource use, fossils	MJ	19060,441	18854,546	15894,081

Impact category	Unit	Dissolução/ Precipitação	Dissolução/Precipitação 0,5% Perdas	Dissolução/Precipitação_destilação 0,95% eficiência
Resource use, minerals and metals	kg Sb eq	0,020375423	0,020185703	0,016979231
Water use	m3 depriv.	965,85401	954,07645	805,61108