



FURG

Dissertação de Mestrado

**ESTUDO SOBRE A POTENCIALIDADE DA RECICLAGEM
QUÍMICA DE PLÁSTICOS UTILIZANDO A COMBINAÇÃO
DO SISTEMA CARBONATO E GLICEROL COM
FOTOCATÁLISE**

Cassiane Oro

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2023

ESTUDO SOBRE A POTENCIALIDADE DA RECICLAGEM QUÍMICA DE PLÁSTICOS UTILIZANDO A COMBINAÇÃO DO SISTEMA CARBONATO E GLICEROL COM FOTOCATÁLISE

por

CASSIANE ORO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2023

Universidade Federal do Rio Grande
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química
Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

ESTUDO SOBRE A POTENCIALIDADE DA RECICLAGEM QUÍMICA DE PLÁSTICOS UTILIZANDO A COMBINAÇÃO DO SISTEMA CARBONATO COM FOTOCATÁLISE

elaborada por

CASSIANE ORO

Como requisito parcial para a obtenção do título de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **FELIPE KESSLER**
Data: 13/11/2023 16:23:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Felipe Kessler (FURG - RS)
(Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **TITO ROBERTO SANT ANNA CADAVAL JUNIOR**
Data: 13/11/2023 13:06:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior (FURG - RS)

Documento assinado digitalmente
 **GISELE LOURO PERES**
Data: 10/11/2023 16:38:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra Gisele Louro Peres (UFFS – PR)

Rio Grande, 31 de julho de 2023

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos vão para minha família, em especial a minha irmã **Marina**, que sempre me deu apoio e força.

As amigas **Juliê**, **Melissa e Alessandra** pelos momentos de apoio, por sempre me ouvir (especialmente as reclamações e dificuldades), com vocês essa jornada se tornou mais leve.

Aos meus colegas do LAFQAT, principalmente a **Márcia**, que é uma mãezona, nunca mediu esforços para ajudar, pelos longos áudios no whatsapp, pela parceria nas disciplinas da pós. Ao **Eliézer** que contribuiu com a varredura de UV de alguns compostos.

Ao meu companheiro de vida **Gabriel**, por sempre estar do meu lado, me incentivar, me acompanhar nesse processo, me ajudando e dando suporte sempre.

Ao meu orientador **Felipe**, que encarou todas as várias fases que passei do início ao fim deste trabalho, que me incentivou e principalmente me apoiou com o formato deste trabalho.

Gostaria de agradecer a todos os professores do PPGQTA que fizeram parte desta jornada, sem vocês não seria possível finalizar mais essa etapa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. MÉTODOS	6
4. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	11
4.1. Capítulo 1. Falha no Sistema de Reciclagem Atual.....	11
4.1.2. Conclusões.....	30
4.2. Capítulo 2. Degradação e Reciclagem de Plásticos.....	32
4.2.1. Conclusões.....	40
4.3. Capítulo 3. Sistema Carbonato: da Fotocatálise ao Ambiente Marinho, um Caminho Possível.....	42
4.3.1. Conclusões.....	52
4.4. Capítulo 4. Reciclagem Química Utilizando Sistema Carbonato, Glicerol e Radiação UV.....	53
4.4.1. Conclusões.....	64
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
7. ANEXOS.....	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da participação de plásticos no RSU.....	2
Figura 2. Diagrama representativo da geração de RSU e porcentagem de resíduo reciclado....	3
Figura 3. Descrição geral sobre o processo de revisão sistemática da literatura.....	8
Figura 4. Composição típica de resíduos sólidos urbanos por uma fração componente em escala global.....	13
Figura 5. Quantidade de RSU coletada (T/ano) em cada região do Brasil.....	14
Figura 6. Estimativa da Composição Gravimétrica média dos RSU coletados no Brasil.....	15
Figura 7. Quantidade de RSU comercializados, por material, 2020.....	17
Figura 8. Reciclagem de plástico por tipo de material.....	18
Figura 9. Cadeira produtiva de plástico no Brasil.....	20
Figura 10. Poluentes emitidos na atmosfera pela incineração de RSU.....	26
Figura 11. Exemplos de rotas pelas quais plásticos e microplásticos entram e se movem na água doce meio ambiente e como os microplásticos podem atingir a água potável.....	29
Figura 12. Processo de degradação de polímeros fotodegradáveis e despolimerizáveis fotoinduzidos. (A) polímeros fotodegradáveis se degradam em fragmentos de baixo peso molecular por irradiação de luz. (B) Os polímeros despolimerizáveis foto-induzidos podem ser revertidos para pequenas moléculas reutilizáveis ou seus monômeros originais podem ser repolimerizados posteriormente.....	33
Figura 13. Representação da cisão de ligação C-C (homolítica) do polietileno.....	40
Figura 14. Estrutura molecular do glicerol.....	46

Figura 15. Representação esquemática do desequilíbrio no sistema carbonático marinho devido ao incremento de CO_2 na atmosfera. Após a dissociação do H_2CO_3 , o excesso de H^+ liberado se liga ao CO_3^{2-} tornando este íon indisponível e aumentando a concentração de HCO_3^-	48
Figura 16. Estrutura molecular do monômero de PE	54
Figura 17. Análise de FTIR da amostra de referência e 1, 2 e 3 semanas do polietileno exposto a lâmpada.....	55
Figura 18. Estágios de degradação do PE após exposição UV.....	56
Figura 19. Diagrama esquemático do estado fundamental eletrônico e o primeiro estado excitado estado eletrônico, com seus níveis de energia vibracional quantizados associados, para uma molécula orgânica.....	57
Figura 20. Ordenação generalizada de energias orbitais moleculares para moléculas orgânicas e transições eletrônicas provocadas pela excitação com luz.....	58
Figura 21. Orbital molecular mais alto ocupado (HOMO), correspondente ao carbonato, bicarbonato e glicerol.....	59
Figura 22. Orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO), correspondente ao carbonato, bicarbonato e glicerol.....	59
Figura 23. Espectro de UV-vis do bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, glicerina e peróxido de hidrogênio.....	61
Figura 24. Possível mecanismo de reação do PE utilizando bicarbonato, glicerol e radiação UV.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais resinas consumidas no Brasil.....	21
Tabela 2. Principais plásticos de engenharia consumidos no Brasil.....	22
Tabela 3. Condições típicas de operação para processos termoquímicos e biológicos no tratamento de resíduos sólidos.....	24
Tabela 4. Uso do carbonato/bicarbonato em diferentes processos de degradação.....	42
Tabela 5. Valores de energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO do bicarbonato, carbonato e glicerol.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. BPA – Bisfenol A
2. BAP – Sistema Cicarbonato Ativado por Peróxido de Hidrogênio
3. BPs – Plásticos Biodegradáveis
4. CaCO_3 – Carbonato de Cálcio
5. Cant – Dióxido de Carbono Antropogênico
6. CH_4 – Metano
7. COOH – Carboxila
8. CO – Monóxido de Carbono
9. C=O – Carbonila
10. CO_2 – Dióxido de Carbono
11. CO_3^- – Carbonato
12. CT – Carbono Inorgânico Dissolvido
13. DMF – Dimetilformamida
14. DMSO – Dimetilsulfóxido
15. eV – Elétron-volt
16. FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, do inglês *Fourier Transform Infrared*
17. HCO_3^- – Bicarbonato
18. HCO_4^- – Peroximonocarbonato
19. H_2CO_3 – Ácido Carbônico
20. HDPE – Polietileno de Alta Densidade, do inglês *High Density Polyethylene*
21. HOMO – Orbital Ocupado de Maior Energia, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*
22. H_2O – Água
23. H_2O_2 – Peróxido de Hidrogênio
24. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
25. IR – Infravermelho
26. LDPE – Polietileno de Baixa Densidade, do inglês *Low Density Polyethylen*
27. LLDPE – Polietileno de Baixa Densidade Linear, do inglês *Linear Low-Density Polyethylene*

28. LUMO – Orbital Desocupado de Menor Energia, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*
29. MDPE – Polietileno Densidade Média, do inglês *Medium-Density Polyethylene*
30. MPs– Microplásticos
31. MIR – Infravermelho Médio
32. O₂ – Oxigênio Singlete
33. O₂⁻ – Ânion Superóxido
34. OH – Hidroxila
35. PE – Polietileno
36. PET – Polietileno Teraftalato
37. pH – Potencial Hidrogeniônico
38. PLA – Políácido Lático
39. PNAD – Contínua Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios Contínua
40. PNRSU – Plano Nacional de Resíduos Sólidos
41. POAs – Processos Oxidativos Avançados
42. POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes Letais
43. PP – Polipropileno
44. PS – Poliestireno
45. PVC – Cloreto de Polivinil
46. RCD – Resíduos de Construção e Demolição
47. RPPC – Resíduos Plásticos Pós Consumo
48. RSS – Coleta de Rejeitos de Serviços de Saúde
49. RSU – Resíduos Sólidos Urbanos
50. TPA – Tetraclorodibenzo-p-dioxina
51. TPA – Ácido Tereftalato
52. UV – Luz Ultravioleta

RESUMO

Título: ESTUDO SOBRE A POTENCIALIDADE DA RECICLAGEM QUÍMICA DE PLÁSTICOS UTILIZANDO A COMBINAÇÃO DO SISTEMA CARBONATO COM FOTOCATÁLISE

Autor: Cassiane Oro

Orientador: Prof. Dr. Felipe Kessler

Por sua versatilidade, materiais plásticos em geral, são muito utilizados no dia a dia, impactando no aumento da produção deste material e consequentemente a sua grande quantidade presente nos resíduos sólidos urbanos. Contudo, uma pequena porcentagem dos materiais plásticos descartados, são reciclados. No Brasil, muitas localidades ainda não possuem coleta e processamento apropriado de resíduos sólidos (orgânicos e recicláveis). Isso impacta de forma significativa a logística reversa de embalagens e a reciclagem de resíduos sólidos no Brasil, que ainda é considerada baixa. Atualmente, alguns métodos de reciclagem de polímeros podem ser termoquímicos ou biológicos, entretanto, os termoquímicos produzem resíduos como cinzas e gases que causam danos ao meio ambiente, já os biológicos mineralizam os resíduos plásticos em água e CO₂. Como alternativa a estes métodos, existe a reciclagem química, que tem como principal objetivo reciclar plásticos e gerar moléculas com agregado, como por exemplo, podendo obter o monômero inicial que pode ser utilizado para outros fins podendo ser uma alternativa na produção de produtos químicos mais verdes. Outra opção é repolimerizar no polímero original, Contudo, essa metodologia ainda não é utilizada em larga escala, pois, os processos requerem altas temperaturas e pressões, catalisadores a base de metais, além disso, os processos de reciclagem química atualmente descritos na literatura podem não ser seletivos, podendo produzir uma mistura de moléculas, diferentes do monômero inicial. Desta forma este trabalho tem por objetivo propor uma nova metodologia de reciclagem química, baseada no sistema carbonato/bicarbonato, fotocatálise e glicerol.

Palavras-chave: reciclagem química, bicarbonato, polímeros.

ABSTRACT

Title: STUDY ON THE POTENTIALITY OF THE CHEMICAL RECYCLING OF PLASTIC ALONG CARBONATE SYSTEM COMBINATION WITH PHOTOCATALYSIS

Author: Cassiane Oro

Advisor: Prof. Dr. Felipe Kessler

Due to their versatility, plastic materials in general are widely used in everyday life, impacting the increase in the production of this material and consequently its large quantity present in urban solid waste. However, a small percentage of discarded plastic materials are recycled. In Brazil, many locations still do not have appropriate collection and processing of solid waste (organic and recyclable). This significantly impacts reverse packaging logistics and solid waste recycling in Brazil, which is still considered low. Currently, some polymer recycling methods can be thermochemical or biological, however, thermochemicals produce waste such as ash and gases that cause damage to the environment, while biological methods mineralize plastic waste into water and CO₂. As an alternative to these methods, there is chemical recycling, whose main objective is to recycle plastics and generate molecules with aggregate, for example, being able to obtain the initial monomer that can be used for other purposes and can be an alternative in the production of more chemical products. greens. Another option is to repolymerize the original polymer. However, this methodology is not yet used on a large scale, as the processes require high temperatures and pressures, metal-based catalysts, in addition, the chemical recycling processes currently described in the literature may not be selective and can produce a mixture of molecules, different from the initial monomer. Therefore, this work aims to propose a new chemical recycling methodology, based on the carbonate/bicarbonate system, photocatalysis and glycerol.

Keywords: chemical recycling, bicarbonate, polymer

1. CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Os polímeros são materiais leves, resistentes e duráveis, que possibilitam inovações para o desenvolvimento da sociedade. Desde os anos 2000, a indústria polimérica produziu a mesma quantidade do material do que todos os anos somados anteriormente, ou seja, 200 vezes mais que no período de 1950 a 1999 e seu crescimento é de 4% ao ano desde 2003 (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Segundo estimativas, a produção de polímeros pode aumentar em 40% até 2030 (WIT *et al.*, 2019).

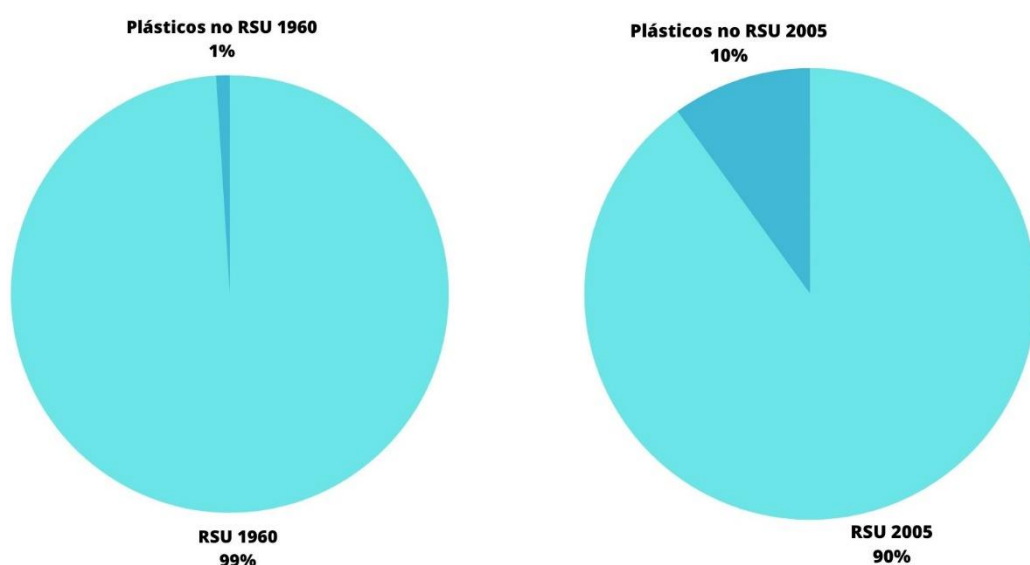
Polímeros termoplásticos são popularmente conhecidos como plásticos, e neste tipo específico de polímeros a produção crescente nos últimos anos, é devido ao baixo custo, versatilidade e confiabilidade deste importante material. A indústria de embalagens é a maior transformadora de plástico virgem, e foi responsável por converter 40% do plástico produzido em 2015 (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). As indústrias da construção e automotiva são o segundo e terceiro maiores transformadores de plástico virgem, respectivamente (WIT *et al.*, 2019).

Em contrapartida, as embalagens plásticas são conhecidas como plásticos descartáveis. Estes materiais são elaborados para serem utilizados apenas uma vez antes do descarte. Exemplos incluem sacolas plásticas, embalagens de alimentos e garrafas plásticas. Dessa forma, a maioria dos plásticos são produzidos para fins de uso único e a vida útil pretendida é tipicamente menor que 1 ano. Contudo, estes materiais geralmente persistem no meio ambiente por séculos (SARDON; DOVE, 2018), impactando na qualidade do ar, do solo, nos sistemas hídricos, impactando a vida de animais silvestres, degradando habitats naturais, como solos, rios e oceanos. Mesmo quando recolhidos, a má gestão dos resíduos plásticos impacta na qualidade do ar, uma vez que sua queima pode liberar gases tóxicos (WIT *et al.*, 2019).

Deste modo, a participação de plásticos nos resíduos sólidos urbanos (RSU), aumentou de menos de 1% em 1960 para mais de 10% em 2005 em países de renda média e alta (Figura 1) (JAMBECK *et al.*, 2015). Ao mesmo tempo, a geração global de

resíduos sólidos, fortemente correlacionada com a renda nacional per capita, tem crescido constantemente nas últimas cinco décadas (HOORNWEG; BHADA-TATA; KENNEDY, 2013);(Glob. Waste Manag. Outlook, 2016). A maioria desses resíduos são gerados na Ásia, enquanto América, Japão e União Europeia são os maiores produtores mundiais de resíduos de embalagens plásticas per capita (UNITED NATIONS, 2018).

Figura 1: Representação da participação de plásticos no RSU



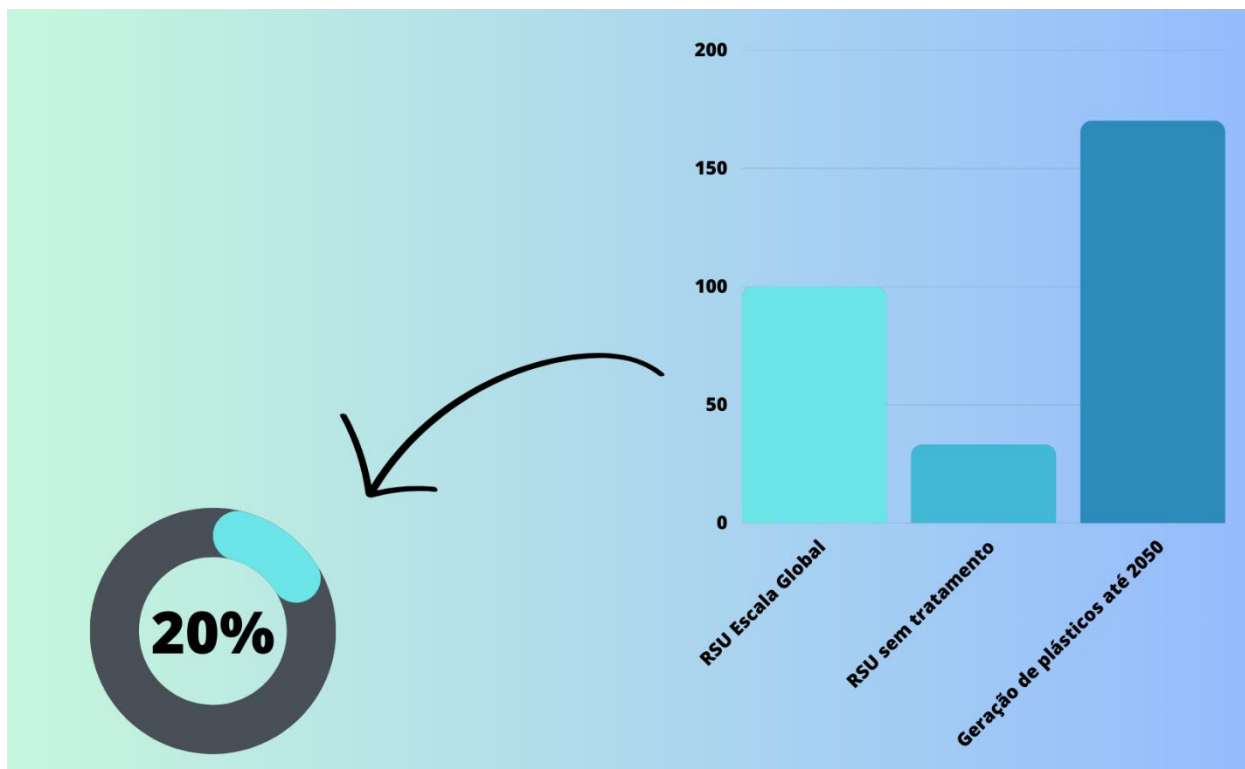
Fonte: Jambeck *et al.*, 2015

Em escala global, 2,01 bilhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) são gerados anualmente, e em média, pelo menos 33% disso não é gerenciado de uma maneira ambientalmente segura (Figura 2). Mundialmente, os resíduos gerados por uma pessoa por dia têm uma média de 0,74 kg, podendo variar de 0,11 a 4,54 kg. Embora representando apenas 16% da população mundial, os países de alta renda geram cerca de 34%, ou 683 milhões toneladas de resíduos do mundo. A tendência é que até 2050 o desperdício de embalagens plásticas alcance 3,4 bilhões de toneladas (KAZA, SILPA; YAO, LISA C; BHADA-TATA, PERINAZ; VAN WOERDEN, [s. d.]).

Atualmente, apenas 20% dos resíduos plásticos são recolhidos para reciclagem (Figura 2). Na Europa, a perda material durante a reciclagem é de quase metade do total coletado, e muito do plástico coletado não pode ser reciclado por razões de saúde, segurança ou contaminação. A má gestão dos resíduos plásticos é uma preocupação

urgente, pois é muito mais provável que esses resíduos virem poluição do que aqueles tratados em uma unidade controlada de gestão de resíduos (WIT *et al.*, 2019).

Figura 2: Diagrama representativo da geração de RSU e porcentagem de resíduo reciclado.



Fonte: WIT *et al.*, 2019

Os sistemas de gestão de resíduos plásticos mais predominantes são os aterros sanitários, incineração e despejo. Em 2016, 39% dos resíduos plásticos foram enviados diretamente para os aterros, onde são necessários em média 400 anos para que se decomponham. A incineração industrial é utilizada para tratar 15% dos resíduos plásticos, o que emite 2,7 toneladas métricas de dióxido de carbono na atmosfera para cada tonelada métrica de resíduo plástico incinerado. Mesmo que o plástico seja coletado para reciclagem, não é possível garantir que ele será transformado em novos materiais. Por exemplo, menos da metade dos resíduos plásticos coletados para reciclagem na Europa são realmente reciclados devido aos altos níveis de contaminação (WIT *et al.*, 2019).

Materiais plásticos secundários são de qualidade inferior quando comparados aos materiais virgens e, conseqüentemente, vendidos por preços mais baixos. Devido à sua qualidade inferior, o plástico reciclado apresenta aplicações limitadas de reutilização, reduzindo sua demanda, seu preço e, portanto, as receitas das empresas de reciclagem. O plástico secundário reciclado pode ser vendido por até um terço do valor do plástico virgem (WIT *et al.*, 2019).

Outra possibilidade de reciclagem, é a reciclagem química de materiais plásticos. Esse processo consiste em converter os resíduos plásticos em materiais com alto valor agregado. Um dos métodos mais utilizados é a despolimerização. Hedrick *et al.*, despolimerizaram policarbonatos aromáticos e poliéster em monômeros de bisfenol, que podem ser utilizados para produzir poli (aril éter sulfonas) de alto valor. Os plásticos podem ser despolimerizados ao material de partida e repolimerizados para produzir plástico virgem. Hong e Chen mostraram que a poli(γ -butirolactona) foi quantitativamente despolimerizada em γ -butirolactona por aquecimento (SARDON; DOVE, 2018).

O presente trabalho tem por objetivo, revisar a literatura sobre a reciclagem química de plásticos, investigando a possibilidade de uso do sistema carbonático marinho, juntamente com glicerol e radiação ultravioleta como meio reacional. Para isso no decorrer do texto é abordado os problemas relacionados aos métodos convencionais de reciclagem de resíduos sólidos, as principais metodologias de reciclagem química (as mais utilizadas no tratamento de resíduos plásticos), o sistema carbonático marinho e como esse pode ser importado para uma metodologia de reciclagem química utilizando glicerol e radiação ultravioleta.

2.CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

A. Objetivo geral

Revisar a literatura sobre a reciclagem química de polímeros, investigando a possibilidade de uso do sistema carbonático marinho e radiação UV como meio reacional.

B. Objetivos Específicos

- I) Estudar o sistema atual de reciclagem de resíduos sólidos urbanos e identificar suas principais restrições.
- II) Analisar as metodologias utilizadas como reciclagem química de plásticos, identificando as principais metodologias, produtos gerados e a viabilidade do uso desses sistemas.
- III) Estudar o sistema carbonático marinho, e como esse influencia na degradação dos plásticos neste ambiente.
- IV) Identificar como o carbonato pode ser usado em sistemas de fotocatalise, e como o carbonato pode reagir juntamente com glicerol e radiação UV na degradação do polietileno.

3. CAPÍTULO 3: MÉTODOS

O presente trabalho é uma revisão sistemática sobre a reciclagem química (degradação polimérica) de plásticos, apontando a possibilidade de utilizar neste processo glicerol e os íons carbonato, bicarbonato e radiação ultravioleta. Devido a pandemia do covid-19, não houve tempo hábil para a realização da parte experimental deste trabalho, justificando o modelo de escrita adotado.

A revisão sistemática norteia o desenvolvimento de projetos, indicando um caminho para futuras investigações, é um tipo de estudo requer uma pergunta clara, uma estratégia de busca definida, um critério bem estabelecido de inclusão e exclusão de artigos e uma criteriosa análise da literatura selecionada (SAMPAIO; MANCINI, 2007).

Este tipo de metodologia de revisão utiliza como fonte de dados a literatura sobre determinado tema. É um tipo de investigação que disponibiliza um resumo das evidências relacionadas a uma estratégia de intervenção específica, mediante a aplicação de métodos explícitos e sistematizados de busca, apreciação crítica e síntese da informação selecionada. Extremamente útil para integrar as informações de um conjunto de estudos realizados separadamente sobre determinada intervenção, que pode apresentar resultados conflitantes ou coincidentes, bem como identificar temas que necessitam de evidência, auxiliando na orientação para investigações futuras (LINDE; WILLICH, 2003).

Para realizar o estudo de revisão sistemática, é necessário seguir alguns passos, sendo eles:

- 1) Definir a pergunta de pesquisa:** uma revisão sistemática requer uma questão bem formulada e clara, ela deve conter a condição de interesse, o contexto, intervenção e interesse;
- 2) Buscar a evidencia:** o pesquisador deve se certificar que todos os artigos importantes ou que possam ter algum impacto na revisão estejam incluídos. A busca da evidencia tem início com a definição de termos ou palavras-chave,

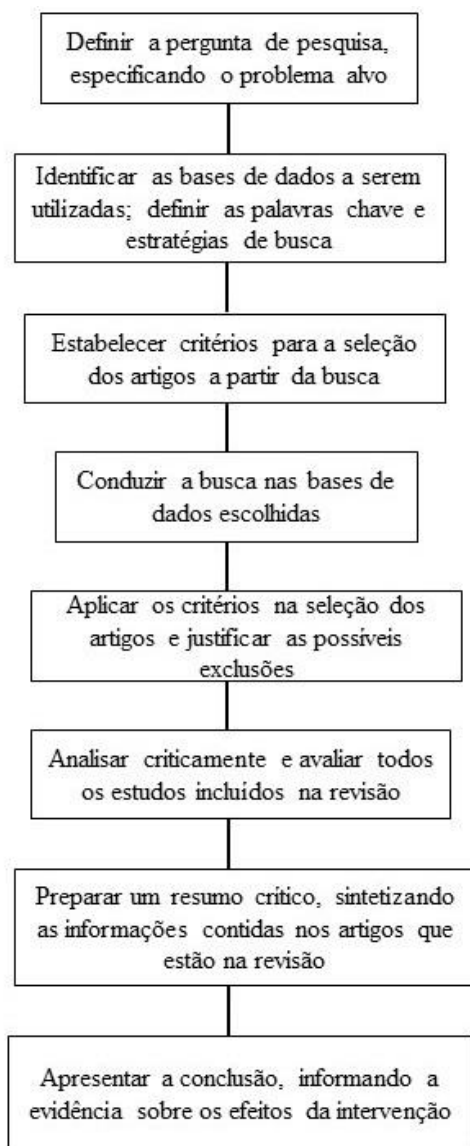
seguindo estratégias de busca. Definição das bases de dados e de outras fontes a serem pesquisadas (SAMPAIO; MANCINI, 2007).

- 3) Selecionar e revisar os artigos:** nesta etapa é importante obedecer os critérios de inclusão e exclusão previamente definidos, com base na pergunta que norteia a revisão (SAMPAIO; MANCINI, 2007).
- 4) Analisar a qualidade metodológica dos estudos:** a qualidade de uma revisão depende da validade dos estudos incluídos nela. Nesta fase é importante que os pesquisadores considerem as possíveis fontes de erro, que podem comprometer a relevância do estudo (SAMPAIO; MANCINI, 2007).
- 5) Apresentar os resultados:** Os artigos incluídos na revisão sistemática podem ser apresentados em um quadro que destaca suas características principais,

como autores, ano de publicação, grupos de comparação, caracterização de protocolo de intervenção (SAMPAIO; MANCINI, 2007).

Na figura 3, apresenta-se um resumo do esquema de uma revisão sistemática.

Figura 3. Descrição geral sobre o processo de revisão sistemática da literatura.



Fonte: adaptado de Sampaio, Mancini, 2007

Para a elaboração desta revisão sistemática, a coleta de dados (artigos científicos) foi realizada para a escrita de um artigo de revisão, contudo a metodologia

se estendeu para a escrita da dissertação, na qual serão discutidos tópicos para além da escrita do artigo.

Desta forma, a organização da coleta de dados deu-se da seguinte forma:

1. Foi elaborada a seguinte pergunta de pesquisa: “É viável utilizar o sistema carbonato para reciclagem química de plásticos?”.
2. A partir da pergunta de pesquisa, foram elaborados 3 tópicos considerados importantes para a discussão do tema, sendo eles:
 - Limitações no sistema de reciclagem atual;
 - Reciclagem química de plásticos;
 - Sistema carbonato;
3. Após a elaboração dos tópicos, foram selecionadas palavras chaves relacionadas a cada tópico e foram estruturados tópicos da seguinte forma:

i) Falha no sistema de reciclagem atual.

Neste ponto pretendeu-se abordar sobre a problemática atual da reciclagem de resíduos plásticos, discorrendo sobre a gestão desses resíduos, sendo que predominantemente os resíduos são direcionados para aterros sanitários, incineração e despejo. Procurou-se debater qual a problemática que essa gestão de resíduos causa no ar, solo e água e pontuar sobre a realização da reciclagem de materiais plásticos, qualidade do material reciclado.

Palavras Chaves utilizadas na pesquisa: waste management, solid waste collection, microplastic contamination, plastic contamination, plastic pollution, solid waste recycling

ii) Reciclagem química de plásticos.

Neste tópico procura-se expor o contraponto da reciclagem atual versus reciclagem química, uma vez que a reciclagem química consiste em converter os resíduos plásticos em materiais com alto valor agregado. Sendo assim, é necessário pontuar a viabilidade do uso da reciclagem química e enfatizar porque esse sistema é promissor no futuro dos plásticos. Ainda neste ponto foi necessário descrever os tipos de reciclagem química mais utilizados:

- Foto-oxidativas;
- Degradação térmica;
- Degradação por ozônio;

- Mecanoquímica;
- Catalítica;
- Biodegradação;

Notavelmente novas perguntas emergiram, como por exemplo: Quais os produtos gerados por esse tipo de reciclagem? Desse modo se necessitou ressaltar a importância desse tipo de processo de reciclagem e a viabilidade de uso desse tipo de sistema;

Palavras chaves utilizadas na pesquisa: chemical recycling (chemical recycling of plastics), plastic recycling, plastic degradation, photo-oxidative degradation (plastic and polymer); Thermal degradation plastics; Ozone-induced degradation; Mechanochemical degradation; Catalytic degradation of plastics, plastic biodegradation

iii) Sistema carbonato:

Foi necessário descrever o uso tecnológico do carbonato em aplicações como a fotocatalise especialmente pontuando a influência química do carbonato presente no mar, de que forma esse ânion pode influenciar na degradação dos plásticos no ambiente marinho;

Palavras chaves utilizadas na pesquisa : bicarbonate-activated H_2O_2 , carbonate radicals, marine chemistry, marine photochemistry, carbonate ocean (marine environmental)

4. Confirmando ou negando a hipótese (viabilidade do sistema);

Trazer o contraponto entre a “reciclagem tradicional”, “métodos convencionais” de reciclagem química e reciclagem utilizando o sistema CO_2^3 .

5. Base de dados de pesquisa

A base de dados escolhida para a pesquisa foi a *Web of Science*. Obtendo-se como resultado de 230 artigos. Sendo considerados aproximadamente 76 artigos para cada tópico. As tabelas com os artigos selecionados, estão apresentadas no anexo 1.

4.CAPÍTULO 4: DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

Para melhor organização da escrita, este capítulo geral está dividido em subcapítulos, que irão discutir sobre a problemática da reciclagem atual de resíduos sólidos, reciclagem química de plásticos, sistema carbonato e reciclagem química utilizando carbonato. No subcapítulo 4.1 procura-se expor as falhas nos sistemas de manejo de resíduos plástico atual. O subcapítulo 4.2 tem como objetivo apresentar uma base teórica e introduzir conceitos relacionados a degradação e reciclagem de plásticos, métodos de degradação de plásticos mais utilizados, e em seguida serão tratados os métodos de reciclagem de plásticos, com enfoque na reciclagem química. O subcapitulo 4.3 traz uma abordagem sobre o sistema carbonático marinho, os processos oxidativos avançados e como esses dois sistemas podem ser integrados e aplicados para a degradação de plásticos. Por fim, no subcapitulo 4.4 traz um panorama da integração entre sistema carbonático e processos oxidativos avançados, utilizando o carbonato, glicerol e radiação ultravioleta.

4.1 FALHA NO SISTEMA ATUAL DE RECICLAGEM

A rápida industrialização atrelados a globalização e a urbanização de uma sociedade refletem no consumo de energia da mesma. Sendo assim, o desenvolvimento econômico e a urbanização muitas vezes compromete o meio ambiente natural, pois em busca do preenchimento da constante demanda por energia o ambiente natural pode ser consumido ou degradado.

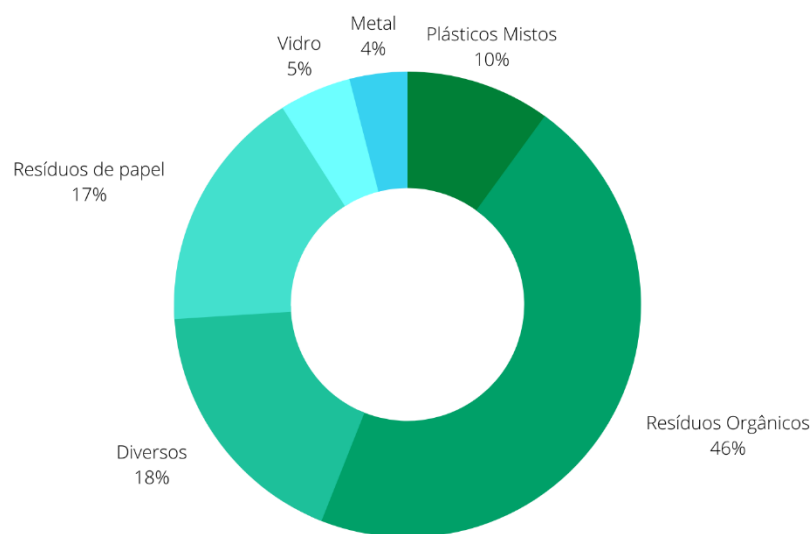
Nos últimos 15 anos, a geração de plásticos cresceu de 2 milhões de toneladas em 1950 para 367 em 2020 (JIANG *et al.*, 2022); (KURNIAWAN *et al.*, 2021). A produção global cumulativa de plásticos está prevista para atingir 2.600 toneladas até 2050 (XUE *et al.*, 2022);(WANG, Chao *et al.*, 2020). No entanto, a taxa de reciclagem de plásticos varia muito entre os países e ainda é de cerca de 9% em todo o mundo (LIU *et al.*, 2022). A maior parte dos resíduos plásticos acaba sendo destinada para aterros sanitários, instalações de incineração e má gestão. Devido aos riscos ambientais e benefícios econômicos, o comércio global de resíduos plásticos de países de alta renda para países de baixa renda tornou-se popular no século XXI. Embora a importação de

resíduos plásticos possa aliviar a escassez de recursos nos países em desenvolvimento, em contrapartida pode causar grave poluição ambiental dos mesmos. (LI, Shupeng *et al.*, 2021).

A população mundial deverá aumentar dos atuais 8 bilhões para 8,5 bilhões até 2030 (US CENSUS BUREAU, 2019). À medida que a população global aumenta, as necessidades básicas de sobrevivência também são indispensáveis, incluindo: alimentos, água, ar, abrigo, roupas, fontes de energia como combustível e eletricidade. A cada ano, o consumo de energia e a população urbana aumentam 1,1% e 1,5%, respectivamente (THOMPSON *et al.*, 2009);(KUMAR; SAMADDER, 2017). Dessa forma, os fatores citados aumentaram significativamente a geração de RSU. O RSU, também conhecido como lixo e rejeitos, refere-se aos resíduos sólidos descartados pela rede pública diariamente. Atualmente, são produzidos cerca de 1,9 bilhões de toneladas de RSU. Os RSU são um fluxo de resíduos heterogêneos, que são provenientes da vida cotidiana e pode causar sérios danos ao meio ambiente e à saúde humana (TIAN *et al.*, 2012);(HOU *et al.*, 2012).

O RSU é coletado em residências, escritórios, instituições e empresas comerciais, que normalmente incluem resíduos orgânicos (por exemplo, resíduos de cozinha e resíduos de quintal), papel, plástico, vidro, metal e resíduos diversos (por exemplo, lixo eletrônico, produtos farmacêuticos, bem como resíduos de construção, demolição e renovação) a composição desses resíduos são mostrados na Figura 4 (NANDA; BERRUTI, 2021b).

Figura 4. Composição típica de resíduos sólidos urbanos por uma fração componente em escala global.

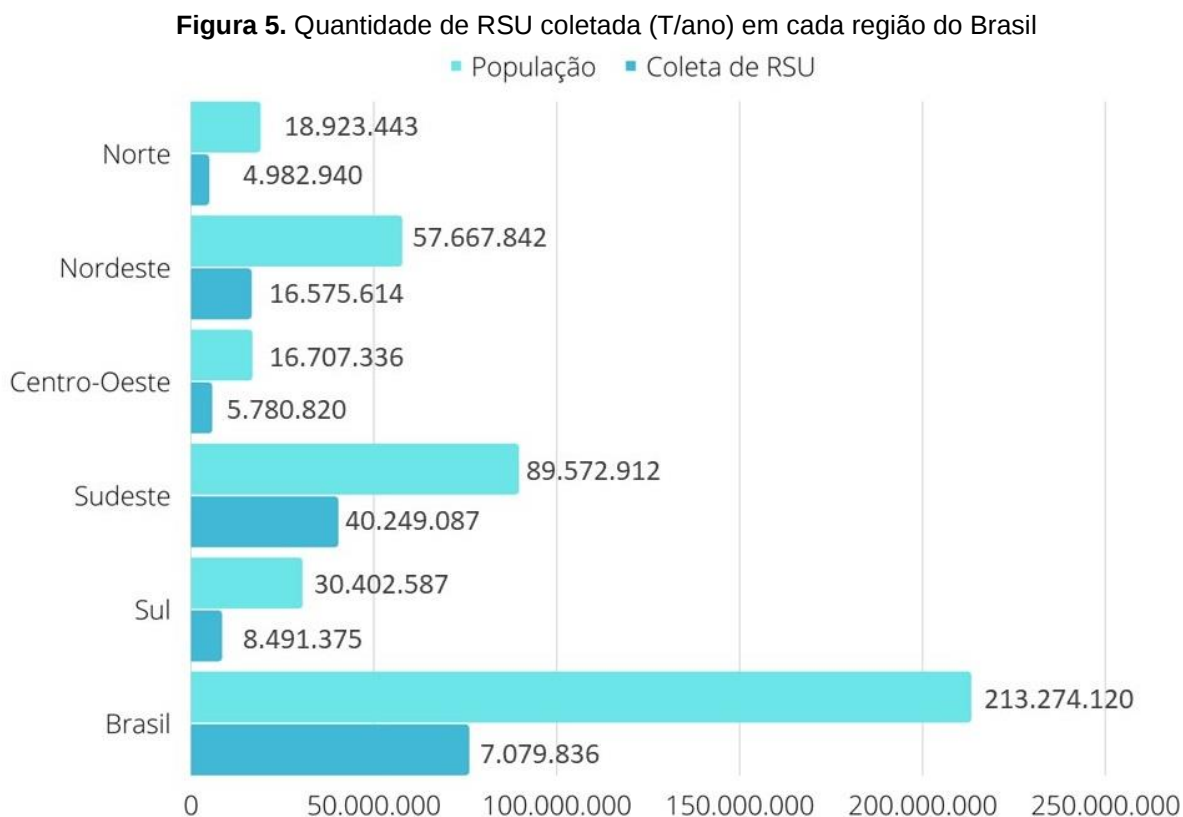


Fonte: World Bank, 2020

Sendo assim, os RSU são um fluxo de resíduos e tanto a produção quanto a gestão está relacionada com a região geográfica, população, condições sociais, hábitos alimentares das pessoas, atividades econômicas predominantes e até a estação do ano (CAMPUZANO; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, 2016).

A pandemia de SarsCovid-19 influenciou na geração dos RSU. No período pré-pandêmico, a geração de RSU estava dispersa em diversos pontos das cidades (escolas, escritórios, centros comerciais, etc.). Com a maior concentração de pessoas em seus domicílios a geração de RSU se transpôs em maior escala. No Brasil, com as novas dinâmicas sociais que a pandemia trouxe, por exemplo, entrega de alimentos ou de produtos, causou aumento expressivo dos resíduos produzidos nas residências brasileiras, com aumento de em média 1,07 kg de resíduo por dia, por cada brasileiro. Totalizando em 82,5 milhões de toneladas geradas de RSU, durante o ano de 2020, sendo coletadas 76,1 milhões de toneladas (92,2% do que foi produzido). Pode-se notar que os hábitos adotados pela população durante a pandemia impactaram diretamente a produção de RSU, aumentando expressivamente a produção de resíduos (ABRELPE,

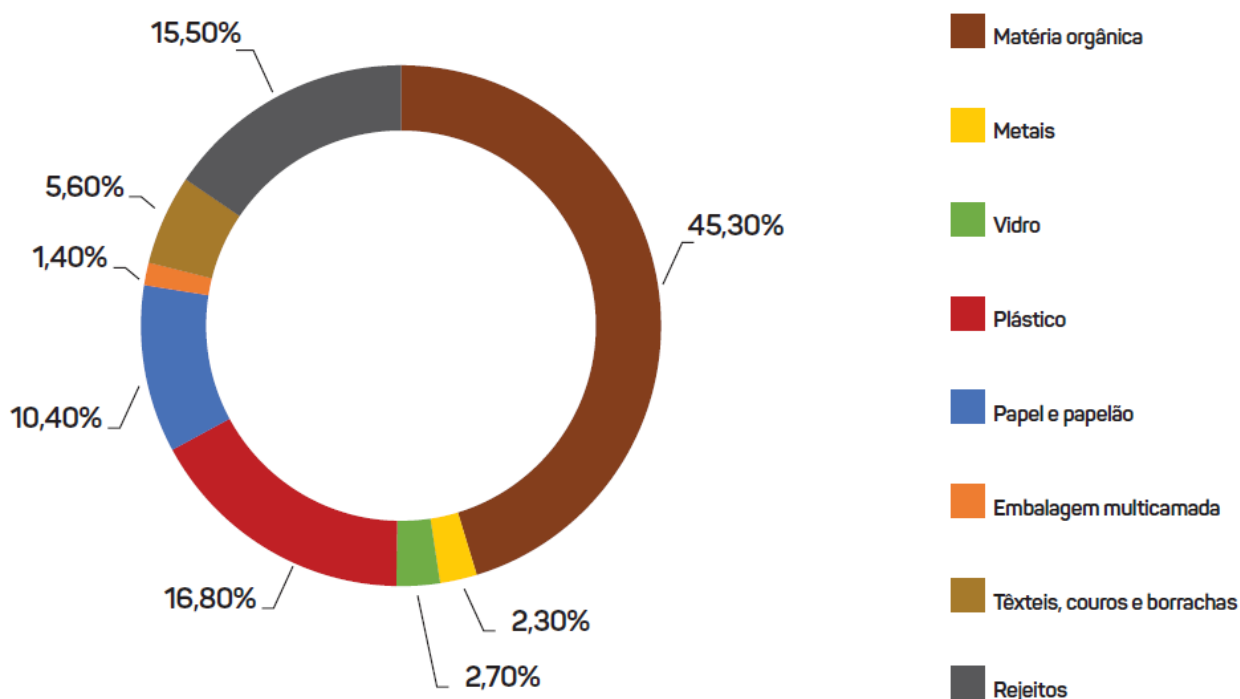
2021). Na figura 5 são representados a quantidade de RSU coletada em cada região do Brasil.



Fonte: Abrelpe 2021, IBGE 2021

Segundo o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRSU) o RSU brasileiro é composto por: matéria orgânica abrangendo sobras e perdas de alimentos, resíduos verdes e madeiras sendo a principal componente com 45,3%. Os resíduos recicláveis secos somam 33,6%, sendo compostos principalmente pelos plásticos (16,8%), papel e papelão (10,4%), vidros (2,7%), metais (2,3%), e embalagens multicamadas (1,4%). Outros resíduos somam 21,1%, dentre os quais resíduos têxteis, couros e borrachas representam 5,6% e rejeitos, estes compostos principalmente por resíduos sanitários, somam 15,5%, conforme a figura 4 (FRANÇA *et al.*, [s. d.])

Figura 6. Estimativa da Composição Gravimétrica média dos RSU coletados no Brasil



Fonte: Plano Nacional de Resíduos Sólidos, 2022

Em termos de coleta de RSU, segundo os dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2019, ano-base 2018), apresentados na Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios Contínua (PNAD- Contínua), as práticas de coleta de resíduos sólidos domiciliares no Brasil podem ser divididas entre atendimento direto, indireto e ausência do serviço. De acordo com os dados mais recentes disponibilizados pelo Instituto, 83% dos domicílios são atendidos por coleta direta dos resíduos sólidos domiciliares; 8,1% dos domicílios são atendidos por coleta em caçambas e os demais domicílios não são atendidos por serviço de coleta regular de resíduos sólidos (FRANÇA *et al.*, [s. d.])

A coleta de RSU no Brasil pode ser classificada em convencional ou indiferenciada, na qual a fonte geradora disponibiliza os resíduos para coleta sem segregação prévia, gerando perdas na recuperação dos resíduos sólidos, e a coleta seletiva, quando há separação na fonte. Essa última, por sua vez, pode acontecer com a separação entre resíduos secos e úmidos ou, de forma mais complexa, separando-se

os secos, os orgânicos e os rejeitos, tal qual preconizado pela legislação, mas que ainda encontra-se irreal na maior parte do país (FRANÇA *et al.*, [s. d.]).

No Brasil, a maior parte dos RSU coletados seguem para disposição em aterros sanitários, com 46 milhões de toneladas enviadas para esses locais em 2020, superando a marca dos 60% dos resíduos coletados que tiveram destinação adequada no país. Por outro lado, áreas de disposição inadequada, incluindo lixões e aterros controlados, ainda estão em operação e receberam quase 40% do total de resíduos coletados (ABRELPE, 2021). Deste modo, destaca-se que apesar de 60% dos RSU's brasileiros terem destinação adequada, há uma grande falha no sistema de reciclagem desde a coleta, uma vez que 9% dos domicílios brasileiros não possuem coleta de RSU, e aos que possuem coleta, não é realizada a separação dos resíduos, o que impacta diretamente na destinação final para reciclagem.

Sobre a coleta seletiva que é realizada no país, ainda é incipiente em grande parte dos municípios brasileiros e, quando existente, não abrange a totalidade dos domicílios. Além disso, nos sistemas de entrega de resíduos recicláveis (secos e orgânicos) ainda há grande volume de resíduos misturados, o que sinaliza a necessidade de ações de educação ambiental junto à população, pois, quando a segregação não é realizada, se reduz o aproveitamento dos materiais, transformando-os em rejeitos, que seguem para unidades de disposição final. Também pode configurar como uma das causas a baixa implementação da logística reversa de embalagens em geral, o que impacta diretamente os municípios brasileiros (FRANÇA *et al.*, [s. d.]).

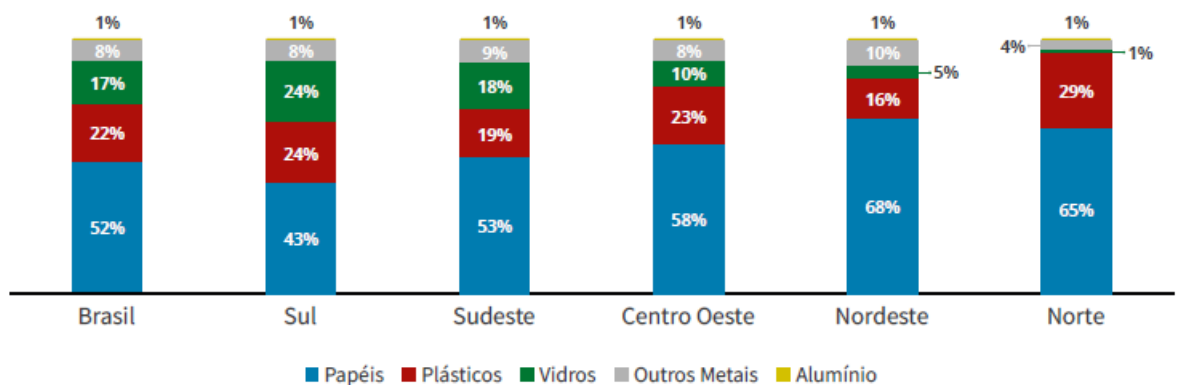
Segundo a Abrelpe, em 2020 foram coletadas 47 milhões de toneladas de resíduos de construção e demolição (RCD), a coleta de rejeitos de serviços de saúde (RSS) foi de 290 mil toneladas, foram coletadas 50 toneladas de embalagens de defensivos agrícolas, cerca de 9 toneladas de embalagens de óleo lubrificante, 380 mil toneladas de pneus inservíveis (ABRELPE, 2021).

Segundo o PNRSU, sobre a destinação do RSU, em seu art. 3º, inciso VII, definiu que destinação final ambientalmente adequada compreende a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes, dentre elas a disposição final, observando normas

operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública, segurança e a minimizar impactos ambientais adversos. A opção de disposição, nos termos da PNRSU, cabe apenas aos rejeitos, isto é, para os resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação, não apresentem outra possibilidade que não a disposição em aterro sanitário. Sendo, portanto, a disposição final ambientalmente adequada a última opção na escala de destinação de resíduos, sendo imperativo viabilizar avanços nas demais formas consideradas pela lei Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. (FRANÇA *et al.*, [s. d.]).

Em se tratando de embalagens, o Anuário de Reciclagem (2021), relatou que em 2020 foram coletadas e comercializadas 326,7 mil toneladas de materiais recicláveis comercializados (PRAGMA; ANCAT, 2021). Na figura 7 é ilustrado o percentual de material reciclável coletado e comercializado.

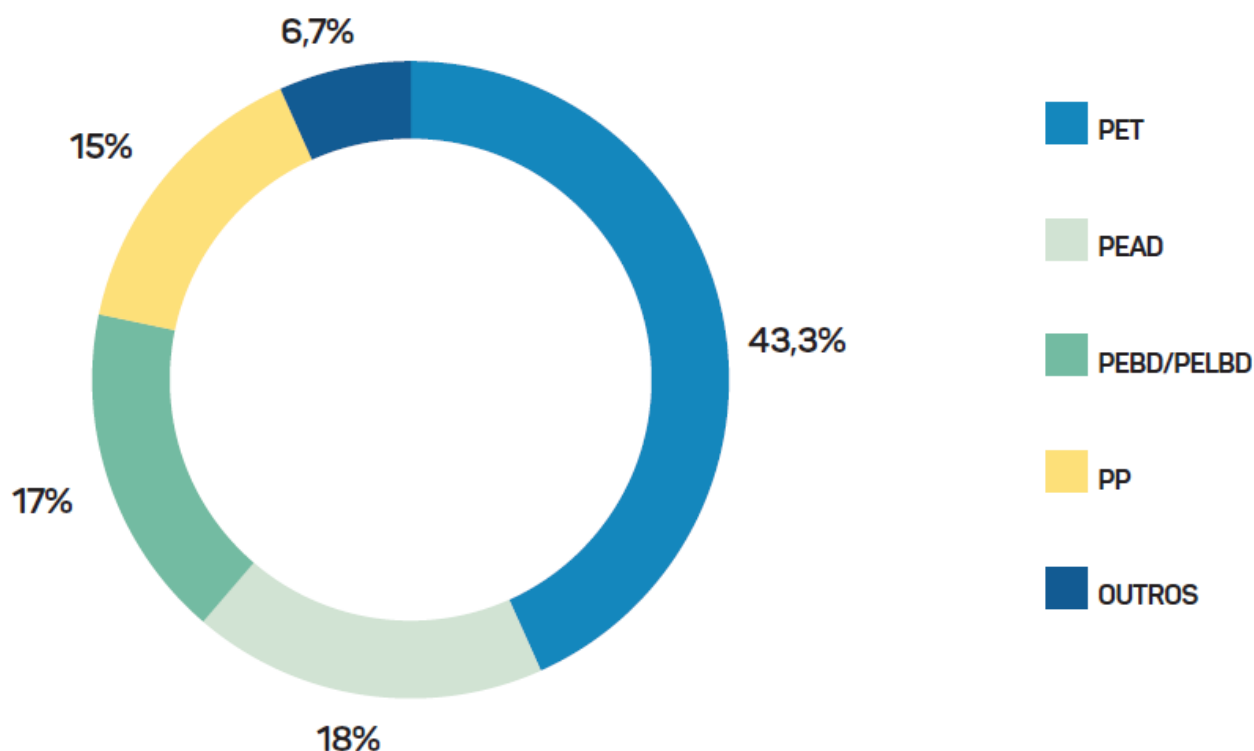
Figura 7. Quantidade de RSU comercializados, por material, 2020



Fonte: Pragma; Ancat, 2021

As regiões Norte, Centro Oeste e Sul são as maiores produtoras de resíduos plásticos, e quando comparadas a figura 3, são as regiões que possuem menor índice de coleta de RSU.

Especificamente sobre a reciclagem de plásticos, o PNRSU aponta que a indústria de reciclagem produziu cerca de 757 mil toneladas (22,10% da indústria nacional) de resinas recicladas de materiais pós-consumo em 2018 segundo a Abiplast (2020). A figura 8 demonstra a contribuição por tipo de material.

Figura 8. Reciclagem de plástico por tipo de material.

Fonte: Plano Nacional de Resíduos Sólidos, 2022

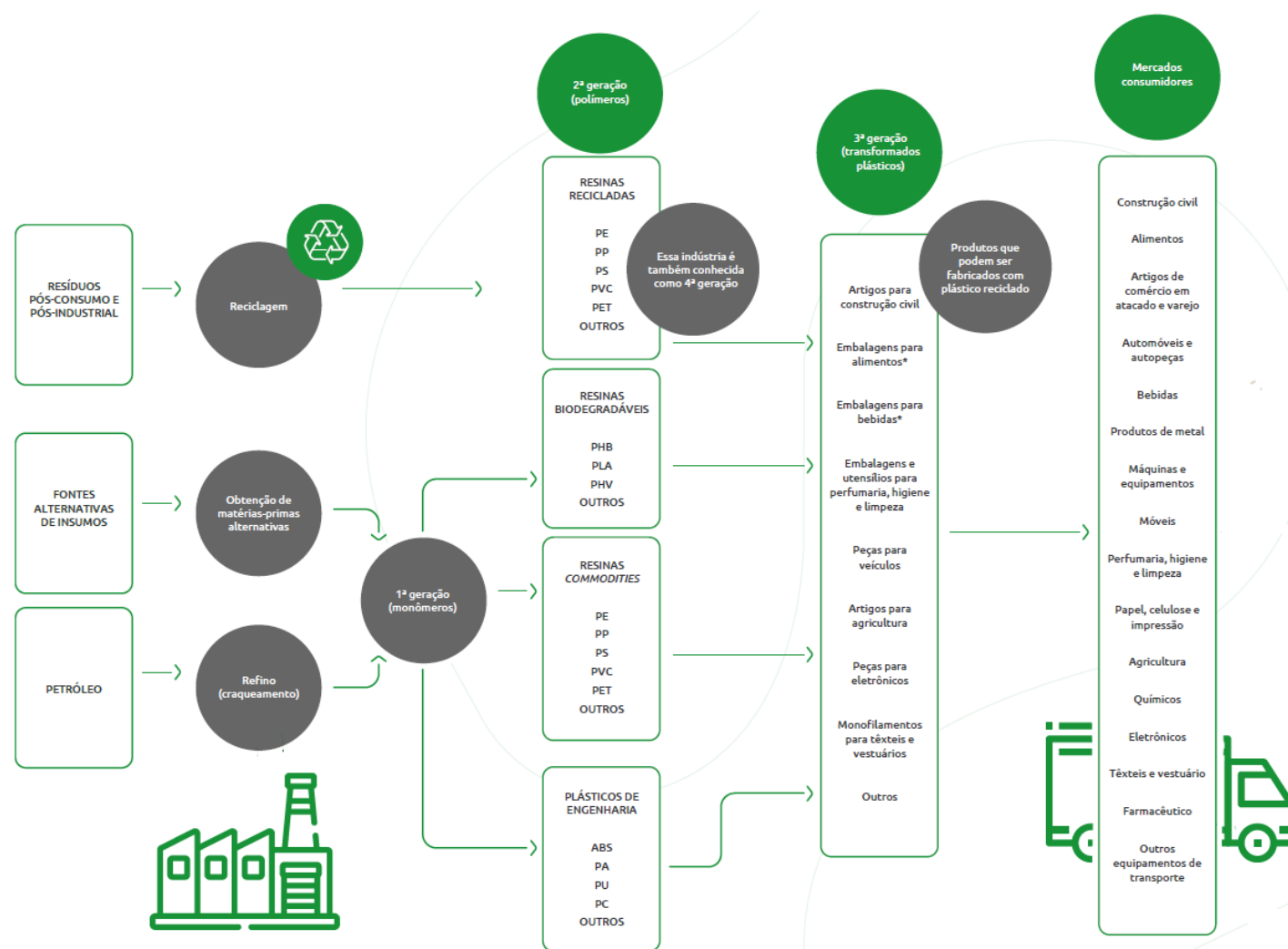
Entretanto, os índices de reciclagem dos principais materiais no Brasil permanecem em patamares consideravelmente baixos apesar das diversas ações e iniciativas implementadas para estimular o maior aproveitamento e recuperação desses recursos. Algumas das razões para tal situação são: baixa adesão da população aos sistemas de coleta seletiva (seja por carência na infraestrutura dos serviços, por desconhecimento ou por indiferença e descaso); mercados locais de comercialização e reciclagem de materiais inexistentes ou mal estruturados; cadeia logística oscilante e descontinuada, que não assegura constância, estabilidade e segurança no provimento dos materiais; elevada tributação incidente sobre as diferentes etapas, principalmente sobre a matéria-prima secundária; concorrência desleal com alternativas de destinação final inadequadas (lixões e aterros controlados) (FRANÇA *et al.*, [s. d.]).

Os dados apresentados no texto demonstram os diversos materiais que estão presentes no RSU brasileiro, entretanto, através deles não é possível saber sobre a sua composição química, especialmente a composição dos plásticos. Dessa forma, dados sobre a cadeia produtiva de plástico no Brasil, demonstram a composição química de

diversos produtos presentes no RSU. Segundo a Abiplast, em 2019 foram produzidas 8,2 mil toneladas de termoplásticos e foram transformadas 7,1 mil toneladas de plásticos.

No Brasil a produção de plástico, se dá por três vias de produção: transformação de resíduos plásticos pós consumo e pós industrial (plásticos de 2ª geração – polímeros), obtenção de matérias-primas alternativas e refino (craqueamento) de petróleo (ambos processos gerando plásticos de 1ª geração – monômeros) (ABPLAST, 2021), todo o processo de cadeia de produção está ilustrado na figura 9.

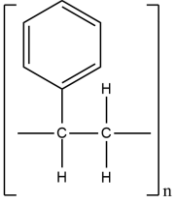
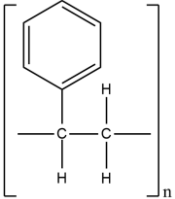
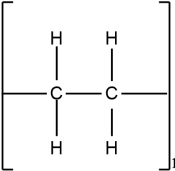
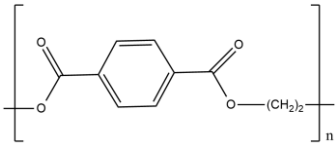
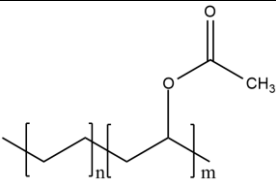
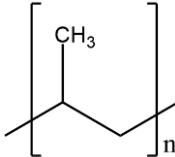
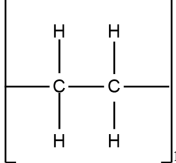
Figura 9. Cadeira produtiva de plástico no Brasil

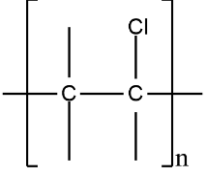


Fonte: Abiplast, 2021

Nas tabelas 1 e 2 são demonstradas as principais resinas e plásticos de engenharia consumidas no Brasil e sua fórmula estrutural

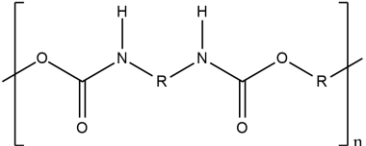
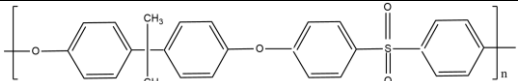
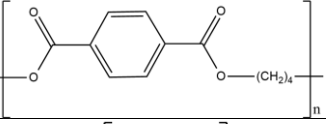
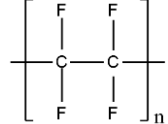
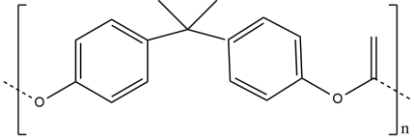
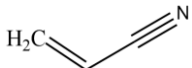
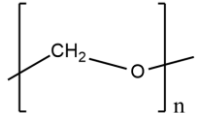
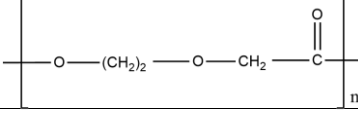
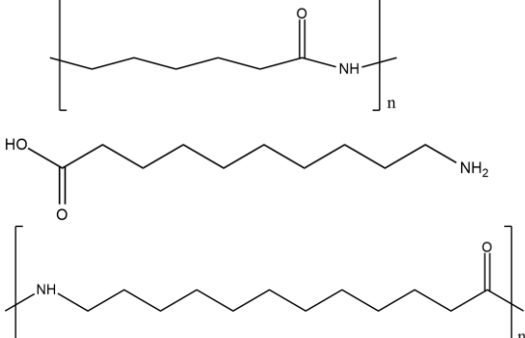
Tabela 1. Principais resinas consumidas no Brasil

Resina	Consumo nacional (%)	Fórmula Estrutural
Poliestireno Expansível (EPS)	0,9	
Poliestireno (PS)	4,8	
Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL)	11,8	
Politereftalato de Etileno (PET)	6,2	
Acetato-Vinila de Etileno (EVA)	1,6	
Plástico Reciclável	10,6	-
Polipropileno (PP)	20,1	
Polietileno de Alta Densidade (PEAD)	13,2	

Policloreto de Vinila (PVC)	13,1	
-----------------------------	------	---

Fonte: Abiplast, 2021

Tabela 2. Principais plásticos de engenharia consumidos no Brasil

Plásticos de Engenharia	%	Estrutura Química
Poliuretano (PU)	15,7	
Polisulfona (PSU)	8,3	
Polibutileno Teraftalato (PBT)	3,3	
Politetrafluoretileno (PTFE)	1,8	
Polycarbonato (PC)	12,9	
Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS)	16,2	
Polióxido de Metileno (POM)	5,2	
Poli (para-dioxanona) (PPD)	5,2	
Poliamida (PA) (PA 6) (PA 6:6) (PA 11) (PA 12)	22,5	

Outras Poliamidas	14	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}-\text{C}-\text{R}- \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$
-------------------	----	---

Fonte: Abiplast, 2021

Embora os aspectos ambientais e econômicos sejam importantes na avaliação da sustentabilidade da reciclagem de resíduos plásticos pós consumo (RPPC), esses são geralmente os únicos aspectos usados para informar os processos de tomada de decisão. Essa visão limitada incentiva a reciclagem na promoção da economia circular, excluindo a sustentabilidade, o que traz consigo o risco de criar problemas para novos pontos da cadeia de valor do plástico (RUSSELL, 2014). A reciclagem de RPPC é um processo complexo. Depende das várias etapas que a precedem (por exemplo, produção, distribuição, uso, descarte e triagem), das muitas partes interessadas envolvidas e das estruturas políticas (por exemplo, tributação, incentivos) e organizacionais (por exemplo, esquemas de coleta de lixo) do plástico, estruturas financeiras e dinâmica oferta-demanda) da área em que é praticado.

Além do método convencional de reciclagem, existem outras tecnologias para o tratamento de RSU. As principais tecnologias para transformar resíduos em energia incluem incineração térmica convencional e incineração hidrotérmica moderna. Tratamentos termoquímicos (por exemplo, pirólise, liquefação e gaseificação) e tratamentos biológicos (por exemplo, digestão anaeróbica e compostagem) também são projetados para a transformação de resíduos sólidos em produtos de biocombustíveis (NANDA; BERRUTI, 2021b). As condições operacionais típicas para diferentes tratamentos termoquímicos e biológicos de resíduos sólidos estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3. Condições típicas de operação para processos termoquímicos e biológicos no tratamento de resíduos sólidos.

Tecnologia	Definição	Temperatura (°C)	Tempo	Produto Gerado	Referência
Incineração	Queima de lixo sólido	800-1200	Variado	Cinza/Gases	(NANDA; BERRUTI, 2021a)
Pirólise	Decomposição térmica de biomassa	400-100	10s a 100 min	Bio-óleo, Gás, Bio carvão	(FANG <i>et al.</i> , 2018)
Liquefação	Transformação de biomassa em produtos líquidos a alta pressão	250-450	1 a 40 min	Bio-oleo	(AZARGOHAR <i>et al.</i> , 2019)
Gaseificação	Resíduos sólidos reagem com o ar, formando gás	700 - 1000	30 a 90 min	Metano/Gases	(AZARGOHAR <i>et al.</i> , 2019)
Digestão Anaeróbica	Processos nos quais os microrganismos degradam a matéria orgânica	35-37	Dias	Metano/Gases	(OMAR; ROHANI, 2015)

Fonte: Nanda S., Franco B., 2021

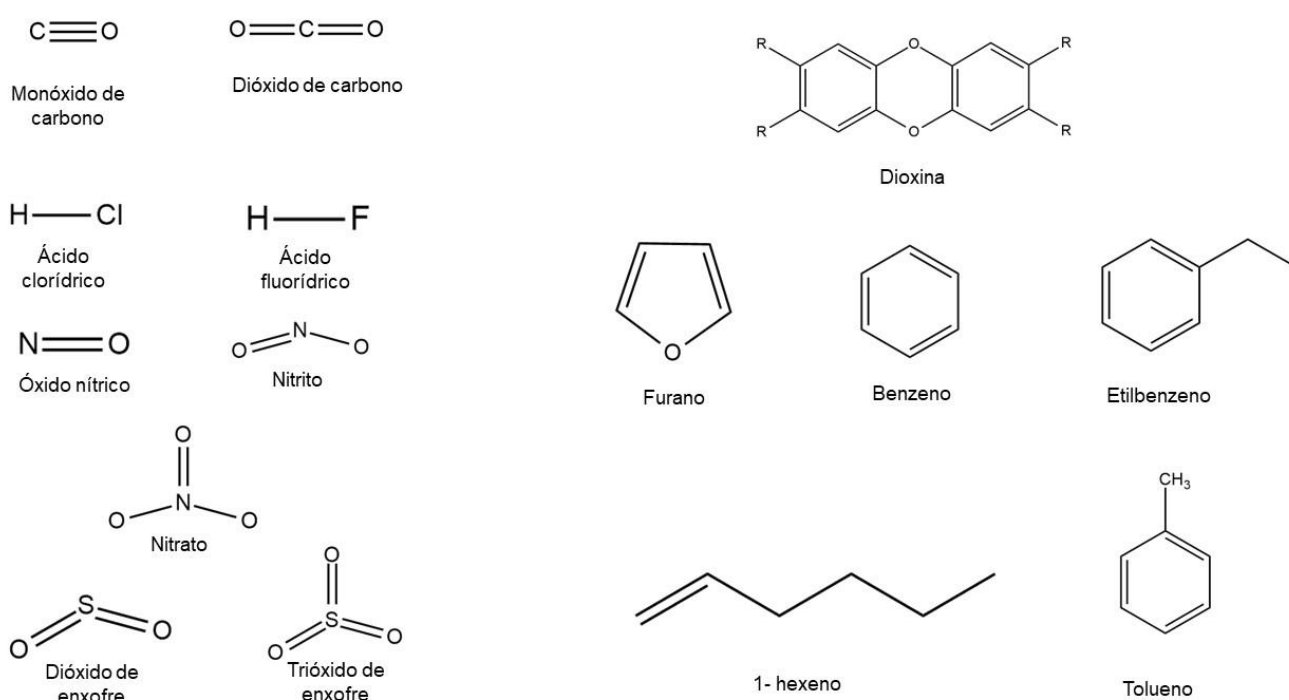
Avanços significativos foram realizados nas tecnologias de controle de emissões e poluição para tornar a incineração uma opção atraente de tratamento de resíduos. Esta opção tende a ser adotada por países desenvolvidos, pois, consome menos tempo, consome menos espaço e também produz calor e eletricidade para usinas de energia. Isso torna a incineração muito mais vantajosa do que os processos de aterro e digestão anaeróbica. Os dez países que mais utilizam a incineração para o tratamento de RSU são: China (231.600 toneladas/dia), União Européia (207.104 toneladas/dia), Alemanha (52.554 toneladas/dia), França (45.334 toneladas/dia), Holanda (18.600 toneladas/dia), Itália (17.825 toneladas/dia), Suécia (14.477 toneladas/dia), Dinamarca (10.900 toneladas/dia), EUA (88.765 toneladas/dia) e Japão (92.203 toneladas/dia)(LU *et al.*, 2017). Devido aos rígidos regulamentos e políticas de descarte de resíduos relacionados a aterros sanitários e à falta de espaço para novos aterros nas áreas metropolitanas, a maioria dos países desenvolvidos adotou a incineração como a tecnologia de gerenciamento de resíduos, levando vários autores a declarar que a incineração é considerada o processo mais confiável, econômico e rápido, com potencial de geração de calor e eletricidade para abastecer os setores doméstico e industrial (NANDA; BERRUTI, 2021b).

No processo de incineração os materiais residuais são convertidos em cinzas, cinzas volantes, gases de combustão e calor. As cinzas são geradas pelos componentes inorgânicos dos resíduos e aparecem na forma de cinzas volantes e cinzas residuais. As cinzas volantes são a fração mais leve das cinzas que escapam pela ventilação do forno, no gás de combustão. A composição das cinzas de fundo e volantes pode variar consideravelmente dependendo da fonte e das propriedades físico-químicas da biomassa residual que está sendo incinerada (NANDA; BERRUTI, 2021b). As cinzas volantes geradas como resíduos sólidos da incineração de RSU representam sérios problemas de saúde para humanos e animais. Embora seja obrigatório separar e estabilizar as cinzas volantes antes do descarte em alguns países, a incineração de resíduos plásticos ao ar livre ainda é a principal fonte de poluição do ar.

A incineração de RSU também resulta na liberação de vários poluentes na atmosfera, incluindo monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), material

particulado, dioxinas, furanos, benzeno, etilbenzeno, 1-hexeno, tolueno e outras emissões perigosas (apresentados na figura 10). Os gases ácidos emitidos pela incineração de RSU são óxidos de enxofre (SOx), óxidos de nitrogênio (NOx), dióxido de enxofre (SO₂), ácido fluorídrico (HF) e ácido clorídrico (HCl). Esses poluentes e gases de efeito estufa, não apenas causam o aquecimento global, como levam a outras deteriorações ambientais, por exemplo, a acidificação e chuva ácida, ameaçando a vegetação e erodindo monumentos históricos (NANDA; BERRUTI, 2021b).

Figura 10. Poluentes emitidos na atmosfera pela incineração de RSU



Fonte: autoria própria

As substâncias tóxicas liberadas representam uma ameaça à vegetação, à saúde humana e animal e ao meio ambiente. Um exemplo é o poliestireno (PS) que é prejudicial ao sistema nervoso central. Compostos bromados perigosos atuam como carcinógenos e mutagênicos. As dioxinas se instalam nas plantações e em cursos d'água, nos quais eventualmente entram em contato com alimentos e consequentemente no corpo humano. As dioxinas são poluentes orgânicos persistentes letais (POPs). Seu pior componente, 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), comumente conhecido como agente laranja, é um composto tóxico que causa câncer e danos neurológicos, perturba

a tireoide reprodutiva e os sistemas respiratórios. Portanto, a queima de resíduos plásticos aumenta o risco de doenças cardíacas, agrava doenças respiratórias, como asma e enfisema, e causa erupções cutâneas, náuseas ou dores e danifica o sistema nervoso. Sendo assim, um passo sustentável em direção a um ambiente mais limpo e saudável, precisa da atenção imediata de ambientalistas e cientistas (VERMA *et al.*, 2016a). Desta forma, as condições nos aterros sanitários podem tornar os produtos químicos contidos nos resíduos plásticos mais propensos ao meio ambiente o que se torna uma preocupação significativa nos países em desenvolvimento.

Quando se trata do ambiente aquático, os resíduos plásticos se movem na superfície do mar e do mar para a costa, assim também podendo se mover verticalmente. A bioincrustação com micro-organismos, plantas ou algas em detritos plásticos faz com que ele se torne mais pesado e, eventualmente, afunde. Amostras de detritos plásticos encontrados no oeste do Oceano Atlântico Norte, tinham uma quantidade específica de detritos plásticos diferente dos encontrados na praia, sugerindo que o plástico muda quando está no mar. O polietileno (PE) foi o tipo mais comum encontrado no ambiente marinho, o estudo sugere que mais pesquisas são necessárias para determinar se plásticos mais leves, como o polietileno, são mais facilmente transportados por ventos e correntes, do que plásticos mais pesados, como o cloreto de polivinil (PVC), que tende a afundar, por isso, está sujeito a padrões de transporte diferentes do plástico de superfície (IDUMAH; NWUZOR, 2019).

Em termos de degradação, o PE tem o potencial de se degradar mais rapidamente do que o polipropileno (PP), pois é mais propício ao processo de oxidação. Existe a possibilidade de que os aditivos possam fornecer um local preferencial para degradação contínua. PE e PP são materiais inertes, sob a influência da luz, calor ou pressão mecânica, eles podem se decompor e liberar substâncias perigosas. O estireno no poliestireno e o policloreto de vinila no PVC são tóxicos. Pigmentos ou corantes podem conter metais pesados que são tóxicos para os seres humanos, como cromo, cobre, cobalto, selênio, chumbo e cádmio, que são frequentemente usados para produzir plásticos de cores vivas. O cádmio é usado em pigmentos das cores vermelho, amarelo e laranja. Os aditivos usados como estabilizadores de calor contêm metais pesados como bário, estanho, chumbo e cádmio (VERMA *et al.*, 2016b).

Além disso, os oceanos tornaram-se um escoador para grande parte dos resíduos plásticos e microplásticos mal geridos do mundo, incluindo ambientes de água doce. Os microplásticos representam uma ampla gama de materiais, formas, cores e tamanhos. Em termos gerais, são classificados em dois tipos: primários e secundários. Os primários são fabricados especificamente na faixa de tamanhos de microplásticos, como por exemplo, abrasivos industriais ou microesferas usadas em cosméticos. Os secundários são formados pela fragmentação e intemperismo de plásticos maiores (sacolas, garrafas, roupas) seja pelo desgaste ou liberação no meio ambiente (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2019).

Há uma tendência em encontrar microplásticos em ambientes próximos a grandes centros urbanos, a fonte desse material pode se dar por escoamento de fontes terrestres, efluentes de águas residuais e resíduos de plásticos mal tratados. Com o aumento da poluição plástica, há conseqüentemente, o aumento dos microplásticos em ambientes aquáticos, conforme ilustrado na figura 11 (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2019).

Figura 11. Exemplos de rotas pelas quais plásticos e microplásticos entram e se movem na água doce meio ambiente e como os microplásticos podem atingir a água potável



Fonte: World Health Organization, 2019

A acumulação de plásticos no planeta é uma preocupação emergente. A gravidade desse problema aumentará exponencialmente com a produção e consumo global de plástico. Como tal, devem ser tomadas medidas para reduzir a taxa de acumulação de plástico e os efeitos ecológicos causados pela inevitável acumulação. Os plásticos biodegradáveis (BPs) podem efetivamente proteger e melhorar o meio ambiente e promover o desenvolvimento da proteção ambiental. No entanto, a produção de (BPs) parece ser muito mais fácil do que o seu tratamento. O desempenho dos BPs é altamente questionado. Não há resposta sobre se os BPs podem ser uma solução promissora para resolver o problema global de resíduos plásticos e poluição (SHEN *et al.*, 2020).

A solução para o problema da poluição plástica global precisa de uma mudança na consciência comportamental humana combinada com abordagens viáveis e promissoras, e as últimas serão amplamente ineficazes sem as primeiras. Não se deve considerar os BPs uma solução técnica, dispensando a responsabilidade ambiental, pois o lixo não muda com a promoção de tecnologia eficaz. Existem várias possibilidades para plásticos não gerenciados, incluindo lixo, aterro e queima a céu aberto, que são mais prevalentes em áreas rurais ou onde a infraestrutura de gerenciamento de resíduos é menos desenvolvida. Os BPs devem ser gerenciados e não devem ser liberados aleatoriamente no ambiente (MASTELLONE, 1999).

4.1.1 CONCLUSÕES

Nas últimas décadas, o crescimento populacional resultou no aumento do consumo de polímeros, principalmente plásticos, resultando em uma grande quantidade destes resíduos, causando sérios problemas ambientais e esgotamento do espaço disponível para aterros. Para minimizar o descarte de resíduos plásticos, a seguinte ordem de tratamento desses resíduos pode ser seguida: minimização de resíduos, reutilização, reciclagem, recuperação de energia e aterro. No entanto, as técnicas convencionais de tratamento de resíduos sólidos, como a incineração e o aterro sanitário, impactam o meio ambiente e a sociedade, de modo que a reciclagem parece ser o método mais adequado para o tratamento desse tipo de resíduo.

Apesar da versatilidade e alta durabilidade dos plásticos, a reciclagem desses materiais é um desafio devido à sua resistência à degradação. A maioria dos plásticos vem de fontes de petróleo. Existe uma grande preocupação com a reciclagem desse material, pois todos os anos são descartadas toneladas de resíduos plásticos. Os plásticos, quando reciclados, apresentam baixa qualidade quando comparados ao material virgem. Assim, novas técnicas estão sendo estudadas a fim de converter resíduos plásticos em materiais de valor agregado. Essas técnicas incluem conversões biológicas e termoquímicas, entre outros métodos, que apresentam grande potencial para a produção de produtos com valor agregado e redução do impacto ambiental.

No Brasil, a separação de resíduos secos e orgânicos é preconizada na legislação, entretanto essa prática não faz parte da realidade brasileira, e isso reflete a

necessidade de melhoria futura, especialmente na etapa de coleta dos RSU, que interfere diretamente na qualidade desses resíduos e na possibilidade de recicla-los. Além disso, os dados de como é realizada a coleta dos RSU no Brasil, demonstra como o sistema é falho na contribuição de gerenciamento dos resíduos em geral e especialmente no gerenciamento dos resíduos poliméricos, uma vez que é fundamental a separação de materiais poliméricos dos resíduos orgânicos, evitando a contaminação e possibilitando a reciclagem dos polímeros.

4.2 DEGRADAÇÃO E RECICLAGEM DE PLÁSTICOS

Os materiais plásticos são versáteis e tem como principal característica alta durabilidade devido sua resistência a degradação (AVIO; GORBI; REGOLI, 2017). Dessa forma, os polímeros a base de petróleo não se biodegradam facilmente (MOORE, 2008). Por isso, faz se necessário a utilização de diversos métodos para a degradação desses materiais. A degradação de polímeros é definida como um processo que leva a deterioração de alguma das propriedades físicas dos materiais poliméricos. Em geral, o processo de degradação pode afetar a estabilidade térmica, propriedades mecânicas, cristalinidade e distribuição da espessura lamelar e na interface amorfa (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Assim, a degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultado de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares. Estas reações podem ser classificadas em: processos de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso (DE PAOLI, 2009).

Portanto, a degradação polimérica é uma sequência de alterações químicas que reduz o peso molecular médio e afeta a integridade mecânica dos polímeros, e pode ser modulada principalmente por reações foto-oxidativas, degradação térmica, degradação induzida por ozônio, mecanoquímica, catalítica e biodegradação (MOORE, 2008), (SINGH; SHARMA, 2008). A taxa de degradação pode variar de acordo com o tipo de polímero, presença de aditivos químicos, disponibilidade de oxigênio para o sistema e a temperatura ambiente (MOORE, 2008).

Desta forma, processos foto-oxidativos podem envolver uma variedade de fontes de luz, como luz ultravioleta (UV), luz visível, infravermelho (IR), infravermelho médio (MIR). A despolimerização pode ser induzida em polímeros naturais ou sintéticos (CHEN *et al.*, 2019). A foto-indução pode ocorrer de tal forma, que as ligações lábeis nos polímeros absorvem a energia da luz para um estado foto excitado e geram radicais livres, resultando na foto clivagem das cadeias poliméricas, esse processo está demonstrado na figura 12.

Figura 12. Processo de degradação de polímeros fotodegradáveis e despolimerizáveis fotoinduzidos.

(A) polímeros fotodegradáveis se degradam em fragmentos de baixo peso molecular por irradiação de luz.



(B) Os polímeros despolimerizáveis foto-induzidos podem ser revertidos para pequenas moléculas reutilizáveis ou seus monômeros originais podem ser repolimerizados posteriormente.



Fonte: Chen *et al.*, 2019

Nos mecanismos de despolimerização fotoinduzida, as ligações lábeis em polímeros despolimerizáveis absorvem a energia luminosa para estados fotoexcitados e geram radicais livres, que resultam assim na fotoclivagem das cadeias poliméricas. Em geral, polímeros contendo heteroátomos (O, S, P, Cl e N) em seus monômeros são mais fotolábeis em comparação com aqueles construídos em ligações C-C e C-H, porque, os heteroátomos geralmente conferem comprimentos de onda de absorção de radiação mais amplos (particularmente luz UV) e coeficientes de absorção de radiação mais altos (FRAGA DOMÍNGUEZ *et al.*, 2015); (HAN *et al.*, 2016); (TUTEN *et al.*, 2018). Portanto, para acelerar e melhorar deliberadamente taxas de despolimerização, grupos

fotossensíveis específicos que são capazes de fotoiniciar e promover reações de radicais livres, que geralmente são empregadas para serem incorporadas em locais específicos (cadeia lateral, grupo ou cadeia média) de cadeias poliméricas (TOMAL; ORTYL, 2020); (SHAH *et al.*, 2018); (VASHIST *et al.*, 2017); (MAGIN *et al.*, 2014); (YEO; MRKSICH, 2006); (NORRIS; CHOU; KASKO, 2017). A despolimerização pode ser desencadeada por outras fontes de luz, além do ultravioleta, como infravermelho, infravermelho médio, radiação γ , etc. A radiação infravermelha média é uma onda eletromagnética entre a luz visível e a luz infravermelha média, e seu comprimento de onda varia na faixa de 780 nm a 2520 nm (AVIARA *et al.*, 2022). Em comparação com outras fontes de luz com comprimento de onda mais curto, particularmente luz UV, a radiação infravermelha média possui propriedades superiores, como menor prejuízo aos tecidos e a capacidade de penetrar nos tecidos até a alguns centímetros. A utilização dessas fontes de radiação tornam o processo promissor como os nanomedicamentos poliméricos, que são capazes de despolimerizar sob irradiação de radiação infravermelha média e, portanto, podem ser usados em aplicações biomédicas, como entrega de drogas (CHEN *et al.*, 2019).

A degradação térmica envolve processos de pirólise, e neste processo podem ser adicionados catalisadores, gaseificação ou processos hidrotérmicos que utilizam água como fluido supercrítico (BAENA-GONZÁLEZ *et al.*, 2020); (ČOLNIK *et al.*, 2021); (JANAJREH; ADEYEMI; ELAGROUDY, 2020). Esses processos ocorrem em altas temperaturas sem oxigênio, degradando termicamente as cadeias poliméricas em fragmentos menos complexos (BUDSAEREECHAI; HUNT; NGERNYEN, 2019); (DAS; TIWARI, 2018); (TULASHIE; BOADU; DAPAAH, 2019). E geram três produtos: uma fração líquida rica em compostos orgânicos, uma fração gasosa formada por H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e compostos de baixo peso molecular (C_2 - C_7) e um resíduo sólido composto principalmente por carbono (ANUAR SHARUDDIN *et al.*, 2016); (COLANTONIO *et al.*, 2020); (ZHANG, Yutao *et al.*, 2020).

As composições variam dependendo da propriedade do plástico (ou mistura de plásticos), tipo de reator, temperatura ou catalisador (AL-SALEM *et al.*, 2017); (DING *et al.*, 2019); (MISKOLCZI; JUZSAKOVA; SÓJA, 2019); (QUESADA *et al.*, 2020); (ZHANG, Yayun *et al.*, 2019). Os produtos de pirólise podem ser usados como aditivo para asfalto ou misturas betuminosas. Estudos relatam altas concentrações de estireno após a pirólise de diferentes resíduos plásticos, possibilitando a síntese de PS reciclado com

propriedades semelhantes às obtidas de fontes petroquímicas (ANUAR SHARUDDIN *et al.*, 2016).

O ozônio atmosférico geralmente causa a degradação de polímeros em condições que podem ser consideradas normais. A presença de ozônio no ar, mesmo em áreas muito pequenas acelera acentuadamente, o envelhecimento de materiais poliméricos. Esse processo, em polímeros saturados, é acompanhado pela formação intensiva de compostos contendo oxigênio, por uma mudança no peso molecular e por comprometimento das propriedades mecânicas e elétricas das amostras (SINGH; SHARMA, 2008).

O tratamento com ozônio é utilizado na indústria alimentícia, utilizado na remoção de resíduos de leite, em bactérias formadoras de biofilme em superfícies de aço inoxidável no processamento de leite. Este tipo de tratamento também tem sido considerado promissor no tratamento de efluentes de laticínios (VARGA; SZIGETI, 2016). Em polímeros, o ozônio é um método de modificação da superfície polimérica. É um tratamento eficiente para adicionar funcionalidades específicas aos polímeros, como hidrofilicidade ou hidrofobicidade, para utilizar o material modificado em impressoras, células solares e sensores (VERKUIJLEN *et al.*, 2014); (GOLCZAK *et al.*, 2009).

A degradação mecânico-química dos polímeros envolve a degradação do polímero sob estresse mecânico e por forte irradiações ultrassônicas. Quebra de cadeias moleculares sob cisalhamento ou força mecânica e é frequentemente auxiliado por um produto químico, sendo a reação conhecida como degradação mecânico-química (SINGH; SHARMA, 2008). A moagem a seco pode ser usada na presença de sílica e ferro ou óxido de cálcio, ou moagem úmida usando temperaturas amenas, que auxiliam de maneira eficaz transformar compostos organobromados nocivos em brometo inorgânico. A moagem úmida acelera a hidrólise e melhora a reatividade enzimática na degradação enzimática de biopolímeros (VASILIU OPREA; NEGULEANU; SIMIONESCU, 1970).

A biodegradação de plásticos consiste predominantemente na atividade biológica, na degradação de resíduos plásticos, transformando-se principalmente em compostos de baixo peso molecular e mineralização de CO₂ e água (CORNELL; KAPLAN;

ROGERS, 1984). As cadeias poliméricas do plástico são grandes demais para passar pelas membranas celulares. Os polímeros são primeiro fragmentados, depois degradados e mineralizados dentro da atividade microbiana durante o processo de biodegradação (CURLEE; DAS, 1991); (SOUZA MACHADO *et al.*, 2018).

Este tipo de degradação depende do peso molecular ou composição dos plásticos, e a adição de plastificantes, corantes, retardantes de chama e a condição do meio ambiente (MOHANAN *et al.*, 2020). Para auxiliar na degradação dos polímeros, existe uma combinação de métodos físico-químicos e microbianos, que podem ser tratamento térmico ou radiação ultravioleta (UV), para reduzir o tamanho das cadeias poliméricas e dar origem a grupos oxidados como carbonila (C=O), carboxila(-COOH) e hidroxila (OH), desta forma a superfície, cristalinidade e morfologia do polímero são modificadas, facilitando o processo de biodegradação (MOCHIZUKI *et al.*, 1999); (HUANG; SHETTY; WANG, 1990);(KRUPP; JEWELL, 1992); (MOCHIZUKI *et al.*, 1999); (LEE *et al.*, 1991).

A transformação catalítica de polímeros usados em hidrocarbonetos com maior valor comercial é um campo de grande interesse. As poliolefinas são degradadas térmica ou cataliticamente em gases e óleos. O interesse foi direcionado para as poliolefinas (PE, PP, PS), que constituem uma parte importante dos resíduos industriais e lixo doméstico. A adição de um catalisador melhora a qualidade dos produtos obtidos da pirólise de resíduos de plástico, como também, diminui a temperatura de decomposição, que permite uma determinada seletividade para que um determinado produto seja alcançado (SINGH; SHARMA, 2008). Outros processos de degradação de plásticos usando catalisadores envolvem quimólise (ou solvólise) e hidrogenólise catalítica seletiva e hidrosiliação ou hidroboração, que são métodos usados para degradar plásticos com grupos funcionais carbonila, fenol e álcool (KOSLOSKI-OH *et al.*, 2021).

A quimólise é um método que vem sendo extensivamente estudado na degradação de polímeros que contêm grupos carbonila. Este método depende do solvente utilizado para a reação, geralmente são usados etilenoglicol (glicólise), água (hidrólise), metanol (metanólise), amina (aminólise), amônia (amonólise). Catalisadores podem ser usados para melhorar as taxas de reação ou a seletividade do produto (BHAT; SINGH, 2017); (FEGHALI; CANTAT, 2015).

Na despolimerização do polietileno teraftalato (PET), por solvólise ou glicólise, o PET pode ser convertido em diferentes produtos, que podem ser utilizados na fabricação de

PET ou usados como outros produtos químicos de interesse comercial (BHAT; SINGH, 2017). Para ressintetizar PET, ácido tereftálico (TPA) e dimetil tereftalato (DMT) gerados pelo processo de metanólise ou glicólise, podem ser reagidos com etileno glicol (SPYCHAJ, 2002). Os produtos obtidos via PET aminólise e amonólise podem ser utilizados para diversos fins, tais como: plastificantes (SONI *et al.*, 2009); (MORE; KUTE; MHASKE, 2014), adesivos (MITTAL *et al.*, 2010), drogas antibacterianas (BHAT; SINGH, 2017), corantes têxteis (PARAB; PINGALE; SHUKLA, 2012), materiais de alto desempenho (VAN DER SCHUUR; NOORDOVER; GAYMANS, 2006); (GARDEA *et al.*, 2014), aglutinantes de tinta (BULAK; ACAR, 2014) e inibidores de corrosão (TAWFIK; AHMED; ESKANDER, 2011); (ABD EL-HAMEED, 2011); (JAMDAR; KATHALEWAR; SABNIS, 2018).

As técnicas de reciclagem de plásticos são uma das mais importantes ferramentas disponíveis para reduzir os impactos dos resíduos plásticos, e estão presentes nas áreas mais dinâmicas na indústria moderna dos plásticos. Apesar de existirem campanhas pela total eliminação de plásticos, não existe a expectativa de que as quantidades de resíduos plásticos pós-consumo diminuam nos próximos anos, o que propicia um cenário que instigue à novas pesquisas a fim de desenvolver de novos métodos de reciclagem (MONTEIRO, 2018).

Há algumas rotas de reciclagem de resíduos plásticos (IGNATYEV; THIELEMANS; VANDER BEKE, 2014), sendo elas:

- **Reciclagem mecânica primária:**

A reciclagem mecânica primária, tem por objetivo transformar resíduos plásticos em novas matérias-primas sem modificar sua estrutura básica. No entanto, este método só pode ser usado para um único polímero por vez, PE, PP, PS, (BASFAR; IDRIS ALI, 2006). Quanto mais complexo e contaminado o resíduo, mais difícil é realizar o processo de reciclagem mecânica. Além disso, esse tipo de reciclagem envolve a separação, lavagem e preparação de resíduos plásticos para produzir produtos finais de alta qualidade. As dificuldades estão relacionadas principalmente à degradação do material reciclável e à heterogeneidade dos resíduos plásticos (SOLIS; SILVEIRA, 2020).

- **Reciclagem mecânica secundária:**

A reciclagem mecânica secundária, consiste no processo de recuperação de resíduos plásticos por vias mecânicas (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009). O processo completo, também chamado de *downgrading* ou rebaixamento, é simples e inclui etapas de tratamentos, segregação e preparação. O processo começa com a redução do tamanho do resíduo plástico, para formar granulados, pó ou flocos, que ocorre na etapa de moagem. A moagem segue a lavagem dos resíduos, para retirada dos contaminantes, e a secagem, para remoção da umidade residual. Os flocos lavados e secos seguem para reprocessamento, que pode ser por extrusão, injeção ou intrusão (MONTEIRO, 2018). Enquanto o processamento por extrusão é usado na fabricação de grãos, o processo de injeção ocorre por enchimento do molde fechado com material fundido. A intrusão é menos comum e contempla processamento por extrusão e injeção em equipamento geminado, isto é, o material extrusado é bombeado, sob forte pressão, diretamente para preencher os moldes da injetora, sem que ocorra a produção de grãos (MONTEIRO, 2018).

A reciclagem mecânica secundária, é uma técnica consolidada e difundida para reciclagem de resíduos plásticos, entretanto, não consegue abranger todos os tipos de resíduos poliméricos. Segundo estudos da Plastivida, cerca de 22% dos resíduos plásticos são possíveis de serem reciclados mecanicamente, pois precisam passar por aquecimento e fusão, ou seja, devem ser termoplásticos (PLASTIVIDA - INSTITUTO SÓCIO-AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS, 2013). Sendo assim, para muitos plásticos a reciclagem mecânica secundária é inviável, exigindo outra técnica para seu reprocessamento (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009). A reciclagem mecânica secundária é uma técnica bastante consolidada, porém, possui limitações para alguns tipos de plásticos, o que evidencia a necessidade de novos métodos de reciclagem para resíduos plásticos.

- **Reciclagem terciária:**

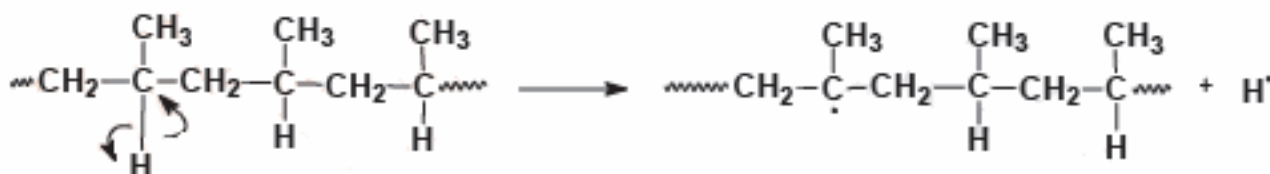
A reciclagem terciária é um tipo de reciclagem de polímeros em quais são as cadeias poliméricas convertido em moléculas menores através de processos químicos. Exemplos desses processos são a hidrólise, pirólise, hidrocrackeamento, e gaseificação (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2010);(BREMS; BAEYENS; DEWIL, 2012);(ACHILIAS; GIANNOULIS; PAPAGEORGIOU, 2009). Os produtos de conversão são líquidos e

gases, que podem ser usados como matéria-prima para a produção de combustíveis, novos polímeros e outros produtos químicos. A implementação industrial desta tecnologia exige subsídios por causa dos baixos preços das matérias-primas em comparação com os custos de planta e processamento incorridos pela despolimerização os plásticos (PATEL *et al.*, 2000). Polímeros formados por reações de policondensação, como ácido polilático (PLA), PET e PU, podem ser eficientemente despolimerizados através de reações catalíticas. Assim, os monômeros obtidos podem ser reutilizados para sintetizar o original polímeros (IGNATYEV; THIELEMANS; VANDER BEKE, 2014). Portanto, a reciclagem terciária, ou reciclagem química, é um processo no qual os polímeros são transformados em pequenas moléculas que podem ser recicladas de volta ao material polimérico original, ou transformados em matéria prima, novos materiais ou produtos químicos (RAGAERT; DELVA; VAN GEEM, 2017) e para isso podem ser utilizados métodos de degradação de plásticos, que foram citados no capítulo anterior.

Em contrapartida aos métodos convencionais de reciclagem, a reciclagem química é uma alternativa a estes métodos e pode ajudar a alcançar os objetivos da economia circular, resultando em material reciclado de maior qualidade. Os processos químicos têm uma tolerância maior para resíduos plásticos misturados e contaminados do que a reciclagem mecânica e podem quebrar os polímeros em monômeros únicos (exemplificado na figura 13) para produzir produtos de alta qualidade. Este tipo de reciclagem explora a transformação química (ex: hidrólise, transesterificação, hidrosililação, entre outras). Esses processos visam recapturar monômeros (circuito fechado) ou converter polímeros diretamente em outros produtos químicos/matérias-primas valiosas (PAYNE; JONES, 2021). A reciclagem química tem benefícios potenciais quando comparada à reciclagem mecânica:

1. Elimina o downcycling do material, promovendo a retenção a longo prazo do valor do material na economia do plástico;
2. Potencial de reciclagem de resíduos plásticos, agregando valor aos produtos químicos resultando em melhor desempenho econômico;
3. Acesso a matérias-primas como ácido láctico PLA preservando a qualidade do produto (PAYNE; MCKEOWN; JONES, 2019),(COATES; GETZLER, 2020), (WORCH; DOVE, 2020), (SOROUDI; JAKUBOWICZ, 2013).

Figura 13. Representação da cisão de ligação C-C (homolítica) do polietileno



Fonte: autoria própria

A reciclagem química é um método promissor para o tratamento de resíduos plásticos. Quando comparada aos estudos sobre materiais biodegradáveis, ainda é um campo incipiente. É um processo que consiste em transformar resíduos plásticos em materiais de valor agregado, como moléculas que podem ser recicladas do material polimérico original ou utilizadas para outros fins, podendo ser um avanço para o uso de produtos químicos mais verdes. Apesar de ser um método eficiente de degradação polimérica, a reciclagem química não é utilizada continuamente para a reciclagem de plásticos devido à demanda por processos que requerem altas temperaturas, pressões ou catalisadores à base de metais, embora estes possam ser eficientes, há um problema de escassez e problemas ambientais relacionadas ao seu uso (WORCH; DOVE, 2020). Vários processos de reciclagem química não são seletivos, produzindo misturas de pequenas moléculas e podem ter composições diferentes do monômero inicial, por exemplo, a pirólise catalítica de poliolefinas produz uma mistura complexa de ceras e óleos após a despolimerização (BURANGE *et al.*, 2015); (CHANDRASEKARAN *et al.*, 2015).

4.2.1 CONCLUSÃO

Devido suas características, os plásticos tem alta resistência a degradação, e para que esse processo ocorra, é necessário a utilização de diversos métodos de degradação, envolvendo diversos processos, inclusive radiações como UV, IR.

Em termos de reciclagem, existem rotas que podem ser seguidas, sendo que para realizar a reciclagem química de plásticos, podem ser usados os métodos de degradação (citados anteriormente), com o principal objetivo de reciclar o plástico em moléculas que

podem ser recicladas de volta ao material polimérico original, ou transformados em matéria prima, novos materiais ou produtos químicos.

Faz se necessário estudar novos métodos de reciclagem química, que sejam eficientes e ambientalmente amigáveis. Visto que dentro da pesquisa realizada, algumas questões não foram respondidas, uma vez que os artigos não trazem dados sobre os valores da aplicação da reciclagem química, há a falta de estudos para desenvolvimento de métodos uniformes de processamento, e como os produtos gerados pela reciclagem química são ou possam ser empregados diretamente na produção de matéria prima. Por isso, destaca-se a necessidade de investimento em pesquisa e desenvolvimento em reciclagem química de plásticos, uma vez que é evidente a existência de uma lacuna de dados, que possam alavancar o uso deste método de reciclagem.

No próximo tópico, será apresentada uma proposta de reciclagem química para o polietileno, que está dentro dos propósitos descritos acima.

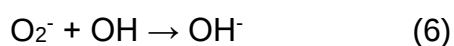
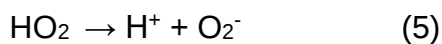
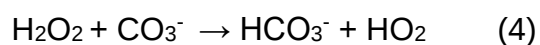
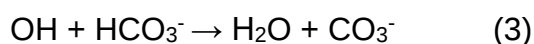
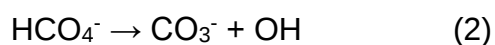
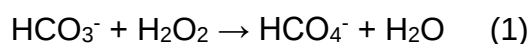
4.3 SISTEMA CARBONATO: DA FOTOCATÁLISE AO AMBIENTE MARINHO, UM CAMINHO POSSÍVEL?

Apesar da existência de diversas técnicas de degradação de polímeros, a literatura não reporta estudos que comprovem a eficiência das mesmas, de modo a degradar grandes quantidades de material polimérico, e, mesmo as que se demonstram promissoras, ainda possuem elevado custo. Uma alternativa aos métodos de reciclagem química, são os processos oxidativos avançados (POA's), que são métodos de oxidação, e fazem uso de espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila (OH). O interesse por este método vem aumentando devido à remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, que não são degradáveis por técnicas convencionais devido à alta estabilidade química ou baixa biodegradabilidade. Os POA's têm sido utilizados como alternativa para tratamento de efluentes, remoção de microcontaminações e desinfecção (YASAR *et al.*, 2007);(MALVESTITI; DANTAS, 2018).

Os POA's, vêm sendo utilizados para tratamento de águas residuais contaminadas com corantes, cujas moléculas possuem estruturas semelhantes às estruturas de materiais poliméricos. Sendo assim, os POA's são capazes de gerar diferentes espécies reativas de oxigênio, como radicais OH, oxigênio singlete (O_2), e ânion superóxido (O_2^-), que garantem a remoção, quase que por completo de poluentes tóxicos da água (JAWAD; CHEN; YIN, 2016b).

Uma das técnicas utilizadas no tratamento de água, é o sistema bicarbonato ativado por peróxido de hidrogênio (BAP). Entre os oxidantes mais utilizados nos POA's, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é o mais aplicado. Contudo, a fraca tendência de saída do íon hidróxido do H_2O_2 o torna menos reativo, necessitando da ativação pelo bicarbonato (JAWAD; CHEN; YIN, 2016b). Kan *et al.*, mencionaram que o efeito do H_2O_2 sozinho foi muito fraco para a remoção do corante azóico, laranja ácido. Portanto, foi adicionado ao sistema o bicarbonato (HCO_3^-). A eficiência de remoção do corante, foi de 70% em uma hora de reação, utilizando a concentração de bicarbonato de $0,001 \text{ mol L}^{-1}$. Quando a concentração de HCO_3^- foi aumentada para $0,007 \text{ mol L}^{-1}$ a eficiência de remoção aumentou 98% (KAN *et al.*, 2020).

Além da utilização do sistema BAP em corantes, Li *et al.*, utilizaram o sistema para a degradação de fenóis, juntamente com catalisadores metálicos. Utilizando o sistema BAP e o catalisador $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ obtiveram 90% de degradação dos compostos fenólicos em 1 hora de reação a 45 °C (LI, Yibing *et al.*, 2016a). O sistema BAP gera várias espécies reativas de oxigênio, que possuem forte capacidade de oxidação e nenhuma seletividade na reação. No sistema reacional, várias espécies reativas de oxigênio, radical superóxido, e radicais hidroxila são formados, segundo as reações abaixo:



O radical carbonato (CO_3^-) produzido (equação 3), é menos reativo que o radical OH, se presente em altas concentrações no meio reacional ($10^{-13} - 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$) e sua longa vida útil no meio de reação pode proporcionar a degradação de poluentes. Além disso, o radical CO_3^- possui um elétron que pode ser considerado um forte oxidante que pode reagir por transferência de elétrons e abstração de hidrogênio. Foi relatado por Jawad, Zen e Yin que o radical CO_3^- pode reagir rapidamente com pesticidas orgânicos, compostos contendo enxofre e compostos aromáticos. Da mesma forma, peroximonocarbonato (HCO_4^-) produzido através da equação 1. O ânion HCO_4^- é

considerado ser mais reativo que o H_2O_2 (100 a 500 vezes) em diferentes reações dependendo do substrato (JAWAD; CHEN; YIN, 2016b). Muitos trabalhos relatam o uso do sistema BAP para degradação de poluentes, como mostra a tabela 4.

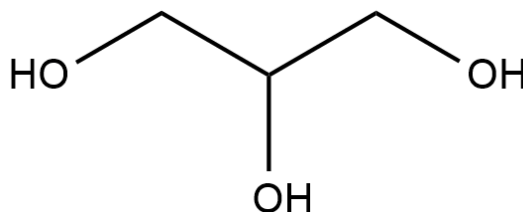
Tabela 4. Uso do carbonato/bicarbonato em diferentes processos de degradação

Degradação de poluentes	Reagentes	Catalizador	Radiação	Referências
Azul de metileno Fenol	$\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{O}_2$	Cobalto		(ZHOU, Li <i>et al.</i> , 2013)
Azul de metileno Laranja de metila Rodamina B 4-clorofenol	$\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{O}_2$			(XU <i>et al.</i> , 2011)
Alaranjado II	$\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{O}_2$	S- CoFe_2O_4		(GUO; LI; ZHAO, 2015)
2-amino-4-nitrofenol 4-nitrofenol	$\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{O}_2$			(PUIU <i>et al.</i> , 2016)
Fenol	$\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{CuO-Co}_3\text{O}_4@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		(LI, Yibing <i>et al.</i> , 2016b)
Bisfenol A	$\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{O}_2$		UV	(GAO <i>et al.</i> , 2020)
Bisfenol A	$\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{CO}_3^{2-} / \text{NO}_3^- / \text{ácido húmico}$		UV	(KANG; KIM; ZOH, 2018)
Corante verde malaquita	CaCO_3		UV	(BATHLA; SINGLA; PAL, 2019)
PPCPs	$\text{CO}_3^{2-} / \text{H}_2\text{O}_2$		UV	(ZHOU, Yujie <i>et al.</i> , 2020)
4-nitrofenol	$\text{CaCO}_3 / \text{CuS}$		NIR	(ZHANG, Xiaohui <i>et al.</i> , 2020)

Ácido perfluorooctanóico	CO ₃		UV	(PHAN THI <i>et al.</i> , 2013)
-----------------------------	-----------------	--	----	---------------------------------

Conforme mencionado anteriormente, o sistema BAP utiliza peróxido de hidrogênio, que é um oxidante muito versátil e que através de catálise pode ser transformado facilmente em íons hidroxila. Este alto rendimento de radicais leva a mineralização dos componentes. Muitas vezes, o processo de degradação pode resolver a questão do poluente, porém, tendo em mente a questão do aquecimento global, a mineralização de poluentes, especialmente molécula com alto teor de carbono, deve ser refletida com bastante cuidado, de forma que não haja transferência de carbono para a atmosfera. Além disso, esse tipo de sistema vem sendo usado apenas em escala laboratorial, por ser um processo considerado de alto custo. A pesquisa bibliográfica aponta que os métodos de reciclagem química em geral possuem elevado custo, entretanto não há dados que demonstrem o custo deste sistema. Portanto, para que esse sistema seja utilizado em larga escala, é interessante que o peróxido seja substituído por outro reagente, que possua potencial para geração de radicais, e que o produto final não leve a formação direta de CO₂ e água (H₂O).

Uma alternativa de baixo custo e alta disponibilidade pode ser o glicerol. O glicerol possui propriedades físicas que podem ser entendidas a partir da sua estrutura molecular, uma vez que permite uma série de ligações de hidrogênio. Uma molécula de glicerol pode realizar até seis dessas ligações. A presença de um grupo OH ligado a cada um dos três átomos de carbono (figura 14) faz do glicerol um potencial candidato para uma grande variedade de reações químicas. Além disso, é um subproduto resultante da produção de biodiesel. Com a crescente demanda de biodiesel como combustível renovável, vem havendo um aumento na produção de glicerol (UMPIERRE; MACHADO, 2013).

Figura 14. Estrutura molecular do glicerol

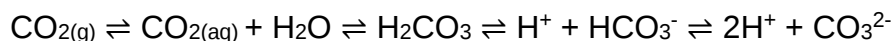
Fonte: autoria própria

O glicerol é solúvel em água, mas também em outros solventes polares como dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF). O glicerol é capaz de facilitar a dissolução de sais inorgânicos, ácidos, bases, enzimas e muitos complexos de metais de transição. Além disso, dissolve compostos orgânicos que são pouco miscíveis em água. Muitos solventes hidrofóbicos, como éteres e hidrocarbonetos, são imiscíveis em glicerol. Isso permite que os produtos da reação possam ser removidos por uma simples extração de fase líquido-líquido. Os três grupos hidroxila do glicerol são reativos em ambientes extremamente ácidos ou condições básicas (GU; JÉRÔME, 2010). Portanto, o glicerol pode substituir o peróxido no sistema BAP, uma vez que é solúvel em água, e é reativo em meio básico, logo, os grupos OH na presença de carbonato ou bicarbonato, serão reativos. Além disso, o glicerol é um solvente verde, por ser barato e ter alta disponibilidade, é biodegradável e pouco tóxico (GU; JÉRÔME, 2010).

Como visto, o sistema BAP pode ser combinado com outros processos de degradação, como a radiação ultravioleta e com uso de glicerol. O bicarbonato ou carbonato é amplamente utilizado em diversos processos, como POA's, sistemas BAP, fotocatalise e fotodegradação, que degradam uma ampla gama de moléculas alvo devido à sua eficiência de degradação ser semelhante à degradação quando se utiliza H_2O_2 (CHANDRASEKARAN *et al.*, 2015). Estes sistemas são muito eficazes e qualificados.

É importante ressaltar que no ambiente natural já existe uma atuação muito importante do sistema carbonático. Carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) estão presentes em sistemas hídricos naturais, sendo os oceanos os meios aquáticos mais abundantes para esses compostos. Os oceanos são considerados importantes reservatórios de carbono (LANDSCHÜTZER *et al.*, 2014), possuindo estoques de carbonos orgânicos e inorgânicos (HANSELL *et al.*, 2009), decorrentes de reações que convertem parte do CO_2 dissolvido nas águas em compostos carbonáticos. A química do

carbono inorgânico na água do mar é relativamente complexa e geralmente é descrita pela seguinte sequência de reações:



Inicialmente, o dióxido de carbono gasoso ($\text{CO}_{2(g)}$) da atmosfera se dissolve na água do mar, mudando para dióxido de carbono aquoso ($\text{CO}_{2(aq)}$). Essa troca acontece relativamente de forma rápida, com equilíbrio atmosfera-oceano em uma escala de tempo de vários meses (COMEAU *et al.*, 2009). No entanto, o CO_2 é um gás reativo em meio aquoso, ou seja, não se dissolve simplesmente, como na água destilada. Na verdade, ele reage com a molécula de água para formar ácido carbônico (H_2CO_3), um ácido fraco que se dissocia prontamente perdendo íons hidrogênio em reações ácido-base subsequentes, formando íons bicarbonato (HCO_3^-) e íon carbonato (CO_3^{2-}). Essas reações ocorrem extremamente rápido, em escalas de tempo de dezenas de segundos para hidratação de CO_2 e microssegundos para reações ácido-base subsequentes (ZEEBE; WOLF-GLADROW, 2001); (DICKSON; SABINE; CHRISTIAN, 2007). As reações da água do mar são reversíveis e próximas do equilíbrio (MILLERO *et al.*, 2002).

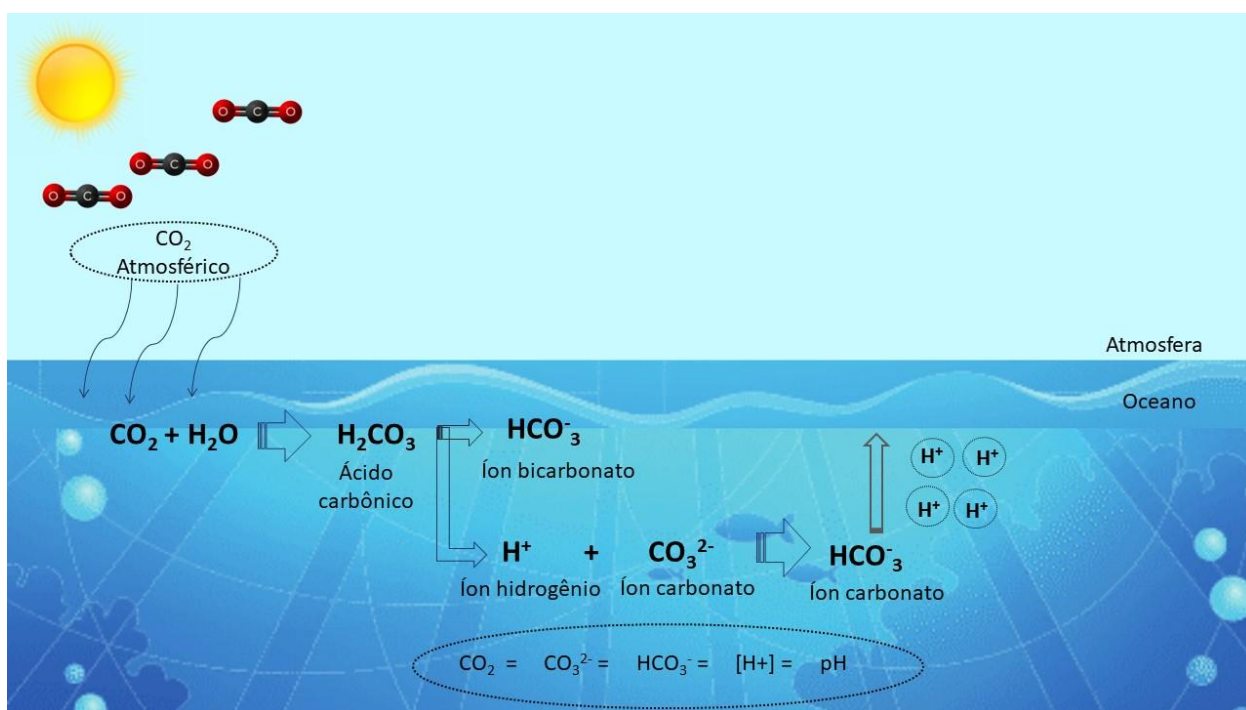
A soma das principais formas de carbono inorgânico na água do mar é conhecida como Carbono Inorgânico Dissolvido (CT). No geral, sob as condições atuais do oceano de superfície, cerca de 90% do CT ocorre como íons bicarbonato e 9% como íons carbonato, restando apenas 1% como CO_2 dissolvido ($\text{CO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{CO}_3$) (PUIU *et al.*, 2016). As formas iônicas de CT são mais abundantes por causa da alcalinidade, que é a carga líquida positiva associada aos íons conservativos no oceano. O sistema carbonático marinho consiste no equilíbrio das espécies CT e é responsável por impulsionar a alta capacidade tampão do oceano (R.G. WILLIAMS, 2011).

Os oceanos podem absorver uma quantidade considerável de CO_2 sem modificar significativamente seu potencial hidrogeniônico (pH). Isso acontece porque as espécies químicas do sistema carbonático na água do mar mudam para equilibrar o teor de H^+ , mantendo o oceano com um pH médio em torno de 8,2 unidades (JAWAD *et al.*, 2016).

O aumento contínuo das emissões antropogênicas de CO_2 na atmosfera desde o início da revolução industrial elevou a concentração de CO_2 na atmosfera para níveis 40% superiores aos encontrados no período pré-industrial (PHYSICAL; BASIS, 2007);

(CARVALHO-BORGES *et al.*, 2018); (LE QUÉRE *et al.*, 2018). O excesso de dióxido de carbono adicionado ao oceano e à atmosfera pelas atividades humanas é chamado de dióxido de carbono antropogênico (C_{ant}) (DONEY *et al.*, 2009). C_{ant} tem afetado o equilíbrio químico do sistema carbonático marinho. À medida que o H_2CO_3 formado pela dissolução do CO_2 se dissocia para formar H^+ e HCO_3^- , o H^+ resultante reage com CO_3^{2-} e os converte em HCO_3^- adicional. Consequentemente, o aumento da dissolução de CO_2 no oceano diminui as concentrações de CO_3^{2-} , aumenta o H^+ e, assim, diminui o pH, sobrecarregando os mecanismos naturais de tamponamento (PERRETTI *et al.*, 2018). O pH médio das águas superficiais já diminuiu 0,1 unidade desde 1750, como mostra a figura 15 (WICKETT; CALDIERA., 2003).

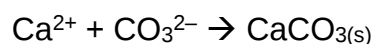
Figura 15. Representação esquemática do desequilíbrio no sistema carbonático marinho devido ao incremento de CO_2 na atmosfera. Após a dissociação do H_2CO_3 , o excesso de H^+ liberado se liga ao CO_3^{2-} tornando este íon indisponível e aumentando a concentração de HCO_3^-



Fonte: autoria própria

Esta diminuição do pH oceânico devido à absorção de C_{ant} é conhecida como acidificação oceânica (LANDSCHÜTZER *et al.*, 2014). A acidificação dos oceanos leva a mudanças substanciais na química ácido-base da água do mar, mas não implica que o pH das águas da superfície do oceano se tornará ácido em breve. Em geral, essa

diminuição de 0,1 unidade no pH equivale a um aumento de 30% na concentração de H^+ na água do mar (ORR *et al.*, 2005). Mudanças na química de carbonatos da água do mar podem ter uma ampla gama de consequências. Um efeito bem conhecido está relacionado à reação do sistema de carbonato, que envolve a formação e dissolução de minerais sólidos de carbonato de cálcio ($CaCO_3(s)$):

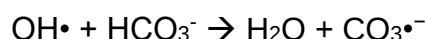
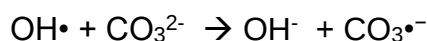


A diminuição de CO_3^{2-} devido à acidificação oceânica reduz os estados de saturação de $CaCO_3$ (Ω), definidos como o produto iônico das concentrações de íons cálcio e carbonato, que impacta organismos marinhos formadores de conchas, diminuindo as taxas de calcificação para várias espécies (FEELY, R.A. *et al.*, 2004); (COMEAU *et al.*, 2009); (FEELY, Richard A. *et al.*, 2010); (WANNINKHOF *et al.*, 2015). Assim, o processo geral de calcificação diminuiria devido ao aumento da solubilidade dos minerais de carbonato de cálcio (COHEN; HOLCOMB, 2009). Além disso, espera-se que a acidificação oceânica produza outras mudanças na química oceânica, como a especiação química da água do mar de metais-traço, elementos-traço e matéria orgânica dissolvida. De acordo com Doney e Colley (2009), muitos outros ácidos fracos que sofrem reações ácido-base na água do mar experimentarão mudanças significativas de especiação com a diminuição do pH (FEELY, Richard; DONEY; COOLEY, 2009). Da mesma maneira, a matéria orgânica dissolvida que sofre reações de hidrólise na água do mar (por exemplo, ácidos orgânicos, aminoácidos, ácidos nucleicos, proteínas, materiais húmicos) também será fortemente influenciada pela mudança de pH.

É reportado que o desequilíbrio nas reações do sistema de carbonato pode levar a mudanças na degradação do plástico, uma vez que fatores e parâmetros ambientais, como teor de oxigênio e salinidade, influenciam a degradação do plástico (EICH *et al.*, 2015); (CAI *et al.*, 2018); (OBERBECKMANN; LABRENZ, 2020). Os plásticos são geralmente duros, feitos de polímeros densamente reticulados, proporcionando um longo tempo de degradação (ANDRADY, 2011). Vários processos estão envolvidos na degradação do plástico no meio ambiente, como oxidação, hidrólise, fotodegradação, biodegradação e degradação mecânica (WAGNER; LAMBERT, 2018).

Não foram encontrados estudos relacionando diretamente o sistema carbonático marinho e a degradação do plástico. No entanto, existem extensos estudos sobre a introdução de carbonato e bicarbonato otimizando a degradação de compostos orgânicos (XU *et al.*, 2011); (PHAN THI *et al.*, 2013);(JAWAD; CHEN; YIN, 2016b); (KANG; KIM; ZOH, 2018); (LI, Yang *et al.*, 2018);(KAN *et al.*, 2020); (PAN *et al.*, 2021). Como os plásticos são materiais formados por longas cadeias de polímeros orgânicos com principalmente átomos de carbono, algumas analogias podem ser realizadas. Um exemplo é o mecanismo de degradação do bisfenol A (BPA) na presença de componentes naturais da água durante a fotólise UV. Kang *et al.* (2018) verificaram que a presença de CO_3^{2-} e HCO_3^- na concentração ambientalmente reportada promoveu a degradação do BPA durante a fotólise UV-C, corroborando que os componentes da água podem afetar o mecanismo de degradação durante a fotólise UV (KANG; KIM; ZOH, 2018). Outro estudo (EICH *et al.*, 2015) mostrou que um poluente orgânico persistente foi 100% decomposto em água usando uma combinação de ânions de carbonato radical e irradiação UV, enquanto sob apenas irradiação UV, apenas 52,1% do poluente foi decomposto. O mecanismo de degradação do poluente durante a fotólise UV e depende da matriz da água porque diferentes radicais são gerados (SÁNCHEZ-POLO *et al.*, 2013); (SHARMA; MISHRA; KUMAR, 2015); (SHARMA; MISHRA; KUMAR, 2016); (WANG, Yufei; RODDICK; FAN, 2017). A influência específica dos íons carbonato/bicarbonato recai sobre seus radicais ($\text{CO}_3^{\bullet-}$ e $\text{HCO}_3^{\bullet-}$, respectivamente) gerados durante a fotólise UV, que podem atacar os poluentes reagindo com compostos ricos em elétrons. Então, CO_3^{2-} e HCO_3^- pode promover fotodegradação gerando essa espécie carregada reativa dependendo das condições de fotólise UV.

O carbonato radical é um radical secundário produzido pela oxidação de um elétron de CO_3^{2-} ou HCO_3^- em uma solução aquosa (AUGUSTO *et al.*, 2002). Poucos agentes oxidantes podem promover esse processo. No entanto, o próprio radical hidroxila pode oxidar esses ânions pelas seguintes reações:



Portanto, assim como a introdução de carbonato e bicarbonato no tratamento de poluentes é altamente eficaz na decomposição de compostos orgânicos presentes na matriz aquosa, sua aplicação pode ser eficiente na otimização da degradação do polímero. Estudos sobre poluição marinha indicam que uma fração considerável dos detritos plásticos coletados no oceano é composta por microplásticos resultantes da fragmentação de plásticos maiores por meio de processos de degradação. Em 2014, Eriksen *et al.* estimam a quantidade total de partículas de plástico em um mínimo de 5,25 trilhões e seu peso flutuando nos oceanos do mundo em 268.940 toneladas (OF; THE; ASSESSMENT, [s. d.]). Desse montante, 92,4% estariam na categoria de tamanho de microplásticos. Foi atestado que a maioria dos microplásticos pequenos eram fragmentos resultantes da quebra de itens plásticos maiores. E, de fato, este é o processo mais provável para a geração de microplásticos secundários no ambiente marinho (LI, Yang *et al.*, 2018); (OF; THE; ASSESSMENT, [s. d.]), uma vez que o intemperismo pode levar à fragilização e desintegração do plástico. Após estágios avançados de degradação, os detritos plásticos desenvolvem características de superfície e se tornam fracos e quebradiços (LI, Yang *et al.*, 2018); (GEWERT; PLASSMANN; MACLEOD, 2015). Qualquer força mecânica (por exemplo, vento, ondas ou atividade humana) pode quebrar os plásticos altamente degradados e fragilizados em fragmentos/partículas progressivamente menores.

Os plásticos no ambiente marinho apresentam um alto grau de intemperismo. Turner *et al.* (2020) estudaram tijolos LEGO® clássicos (compostos por um copolímero termoplástico) e encontrados em praias do sudoeste da Inglaterra, descobrindo que os blocos intemperizados exibiam vários graus de amarelamento e fratura, perda de massa e diminuição da resistência mecânica (TURNER; ARNOLD; WILLIAMS, 2020). Essas mudanças nas propriedades do plástico são atribuídas a vários fatores, incluindo a degradação foto-oxidativa durante a exposição no ambiente marinho. Estudando os padrões de degradação em relação à estrutura polimérica de microplásticos (MPs) coletadas no Oceano Atlântico Norte Halle *et al.* (2017) descobriram que a superfície de todos os detritos apresentou um estado de oxidação mais elevado. Além disso, MPs de mar aberto mostraram uma diminuição no peso molecular, revelando uma clara degradação devido à quebra das cadeias poliméricas. Da mesma forma, Brandon *et al.* (2016) observaram oxidação superficial em MPs coletadas das águas superficiais do

Oceano Pacífico. As amostras apresentaram alterações no índice de ligação química (grupos hidroxila, carbonila, carbono-oxigênio), típicos da degradação oxidativa (BRANDON; GOLDSTEIN; OHMAN, 2016). Ioakeimidis *et al.* (2016) também encontraram alterações químicas em garrafas plásticas do leite do Golfo de Saronikos (Grécia), verificadas através de mudanças nas intensidades das bandas espectrais das amostras (IOAKEIMIDIS *et al.*, 2016).

4.3.1 CONCLUSÕES

Os POA's estão sendo utilizados para tratamento de águas residuais, a fim de degradar diferentes moléculas, sendo principal reagente degradador o bicarbonato. Aliado a esta técnica, está o uso de peróxido de hidrogênio, sistema BAP, que ativa o bicarbonato e auxilia na oxidação dos poluentes presentes na água.

Há muitos trabalhos na bibliografia que apontam o uso do bicarbonato e peróxido para degradação de diferentes moléculas. Entretanto, há ressalvas pelo uso do peróxido, e o glicerol pode ser um substituinte desse reagente. Por ser um subproduto do biodiesel há grande disponibilidade deste reagente. Portanto o sistema BAP pode ser combinado com diferentes processos de degradação.

O bicarbonato está presente no ambiente marinho e neste ambiente os plásticos estão expostos a condições ambientais que causam intemperismo dos polímeros levando à degradação. O oceano é um ambiente rico e possuir ânions carbonato e bicarbonato pode ser um facilitador da degradação de polímeros, uma vez que esses ânions são capazes de participar de processos de oxidação. Um indicativo dessa degradação plástica em ambientes marinhos, é o tempo de degradação dos plásticos nesse ambiente e a grande quantidade de microplásticos.

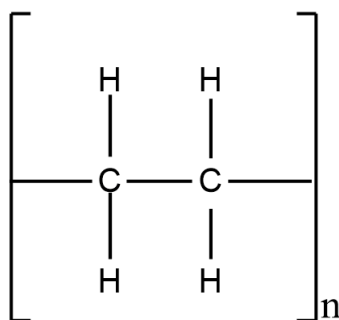
Os plásticos foram criados por Alexander Parkes em 1862, portanto os plásticos já estão presentes em nosso ambiente há cerca de 150 anos. Levando em conta que o plástico demora de 100 a 400 anos para degradar, e que são encontrados microplásticos no ambiente marinho, pode ser um indicativo de que esse ambiente pode promover a aceleração da degradação dos plásticos. Por isso, importar este sistema do oceano é um procedimento no qual deve ser investido.

4.4 RECICLAGEM QUÍMICA UTILIZANDO SISTEMA CARBONATO, GLICEROL E RADIAÇÃO UV

Como citado no capítulo anterior, há indícios que o sistema carbonato pode influenciar a degradação dos plásticos em ambiente marinho, juntamente com a radiação UV que é incidida pelo sol nesse ambiente. O sistema BAP é um ótimo sistema para degradar diferentes moléculas, entretanto o uso do peróxido de hidrogênio não favorece que esse sistema seja usado em larga escala, sendo assim, o glicerol pode ser um ótimo substituto, uma vez que é solúvel em solventes polares e reativo em ambiente básico, neste caso em presença de bicarbonato. Desta forma, importar o sistema carbonato do ambiente marinho, juntamente com glicerol e radiação UV pode ser uma boa opção para a degradação do PE. Neste capítulo, serão explorados possíveis mecanismos da degradação do PE.

Os plásticos são moléculas poliméricas de cadeia longa mais comumente derivadas de fontes petroquímicas. O PE é um dos plásticos que está presente no cotidiano, em embalagens por exemplo, e pode ser, na forma de polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno densidade média (MDPE), polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), (DOĞAN, 2021). O que diferencia esses polímeros, são as suas ramificações, que podem conferir a estes materiais mais resistência ao impacto e diminuem a densidade, no caso do LDPE. Já as ramificações do LLDPE aumentam a cristalinidade e resistência a tração quando comparado com o LDPE (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003). Entretanto, a cadeia principal do PE é formada basicamente por carbono e hidrogênio como está representado na figura 16. Pelo fato do PE possuir essas características de resistência, sua degradação no ambiente ocorre de forma lenta.

Figura 16. Estrutura molecular do monômero de PE



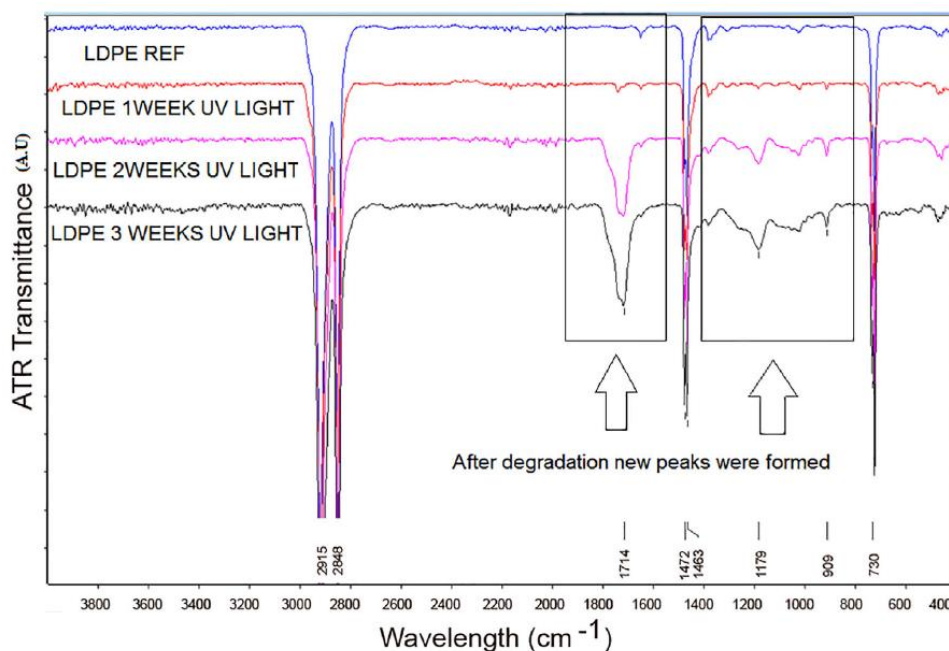
Fonte: autoria própria

Pelo fato do PE ser constituído apenas de carbono e hidrogênio e ligações simples, a interação dessa molécula com a radiação UV, torna-se difícil uma vez que para que haja interação com a radiação UV é necessário que a molécula tenha grupos cromóforos (WARDLE, 1989) ou seja formada por heteroátomos (O, S, P, Cl e N), (FRAGA DOMÍNGUEZ *et al.*, 2015); (TUTEN *et al.*, 2018).

Entretanto, há um estudo indicando a degradação de PE por radiação UV. Dogan, 2021, realizou a comparação entre a exposição do PE a radiação UV do sol e utilizando uma Lâmpada UV Philips (TUV 15 W/G15T8). Para avaliar a estrutura de ligação molecular da superfície utilizou-se espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As fases da degradação foram determinadas por espectroscopia de UV-vis e acompanhamento e inspeção visual da desintegração da superfície (DOĞAN, 2021).

A espectroscopia de FTIR indicou as bandas de pico de vibração do PE antes da exposição UV, que eram: 2848 cm^{-1} trecho assimétrico $\text{CH}_2\text{--CH}_3$, trecho de 2916 cm^{-1} CH, 1462 cm^{-1} CH flexão em tesoura, deformação de 1019 cm^{-1} CH_3 e 730 cm^{-1} CO. Após a degradação exposta à lâmpada UV e exposta ao sol, novas bandas de vibração de pico oxigenado foram formadas da seguinte forma: 874 cm^{-1} radical $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 1714 cm^{-1} CH_2O_3 pico de deformação C=O estiramento, 1174–1.178 cm^{-1} $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}_2\text{CH}$ flexão, de 719 cm^{-1} CH_2 , e 730 cm^{-1} CO, conforme apresentado na figura 17. Com transferência de energia UV para grupos de ligação, vibração as intensidades de pico mudaram; alguns grupos de ligação foram reconectados para formar radicais oxigenados. Estes são $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, CO, e radicais CH_2O_3 (DOĞAN, 2021).

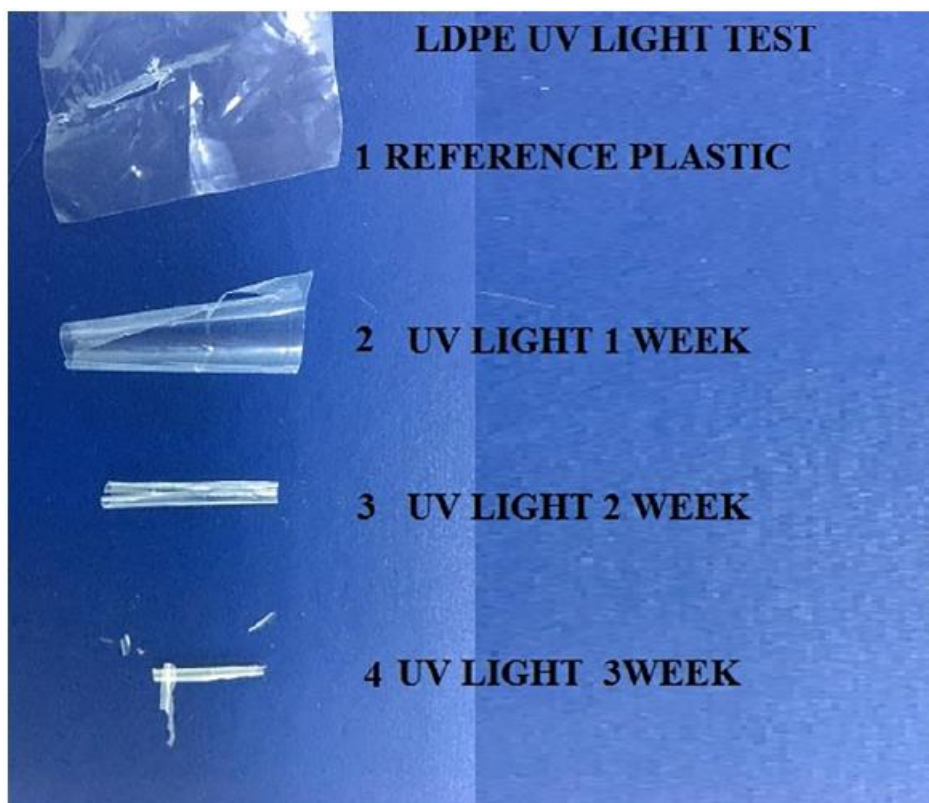
Figura 17. Análise de FTIR da amostra de referência e 1, 2 e 3 semanas do polietileno exposto a lâmpada



Fonte: Dogan, 2021

A massa e a área da amostra também foram avaliadas, antes e depois da exposição ao UV. Devido à degradação ocorreu um encolhimento das amostras, e a unidade de massa e espessura do PE foram alterados. O plástico exposto a UV-C teve diminuição de espessura (figura 18) de acordo com o plástico de referência em 13% e UV-B a espessura do plástico exposto diminuiu de acordo com o plástico de referência por 2%. A mudança de peso por centímetro quadrado foi investigada. A exposição UV-C aumentou o peso da superfície plástica em 9,4%, de acordo com o plástico de polietileno de referência e exposição UV-B aumentou o peso do plástico em 1,9%, de acordo com polietileno de referência plástico (DOĞAN, 2021).

Figura 18. Estágios de degradação do PE após exposição UV



Fonte: Dogan, 2021

Observando a figura 18, percebe-se que há degradação do PE, entretanto a reação é de baixo rendimento, uma vez que houve diminuição superficial do polímero, e o autor relata aumento de massa. Ocasionalmente o que se espera de processos de degradação polimérica, é um processo com alta eficiência, com diminuição de massa e que os radicais formados sejam reaproveitados. Desta forma ressalta-se a necessidade de usar outros solventes juntamente com o PE, para que a degradação utilizando radiação UV seja mais eficiente.

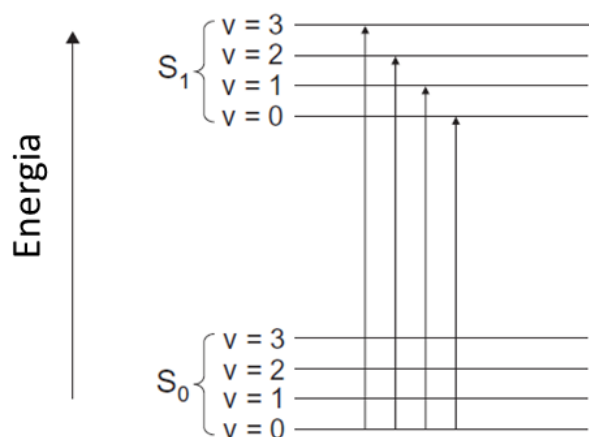
Para entender o possível mecanismo de degradação do PE utilizando bicarbonato, glicerol e radiação UV, é necessário compreender como ocorre a interação da matéria com a radiação. Quando a matéria interage com a radiação UV processos fotoquímicos e fotofísicos são iniciados pela absorção de um fóton de radiação visível ou ultravioleta levando à formação de um estado eletronicamente excitado. Para uma interação eficaz entre o fóton e o material absorvente:

- Deve haver uma correspondência entre a energia do fóton e a energia de um par de níveis de energia eletrônica no absorvedor.

- As absorções mais fortes ocorrem quando as funções de onda inicial e final (ψ e ψ^*) se assemelham mais (WARDLE, 1989).

Moléculas que absorvem luz contêm grupos cromóforos que são responsáveis pela absorção de radiação. Quando a radiação eletromagnética oscilante encontra um cromóforo apropriado, um elétron no cromóforo pode ser promovido a um estado excitado de energia mais alta, desde que haja uma energia correspondente entre o fóton e o par de elétrons e os níveis de energia quantizados envolvidos na transição eletrônica (WARDLE, 1989). Sendo assim, a absorção de luz ultravioleta e visível pelas moléculas resulta em transições eletrônicas nas quais as mudanças de estados tanto eletrônicas quanto vibracionais ocorrem. Tais transições são chamadas de transições vibrônicas (PAVIA *et al.*, 2012); (WARDLE, 1989).

Figura 19. Diagrama esquemático do estado fundamental eletrônico e o primeiro estado excitado estado eletrônico, com seus níveis de energia vibracional quantizados associados, para uma molécula orgânica.



Fonte: Wardle, 1989

As bandas de absorção em moléculas orgânicas resultam de transições entre orbitais moleculares. A ordenação usual dos orbitais moleculares são mostrados na figura 19, ela demonstra que existem, em princípio, seis tipos de transição, designada $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. As transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ correspondem à absorção no ultravioleta inacessível, e ambos $\sigma \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \sigma^*$ são obscurecidos pelas absorções muito mais fortes de $\pi \rightarrow \pi^*$. Das transições eletrônicas possíveis em

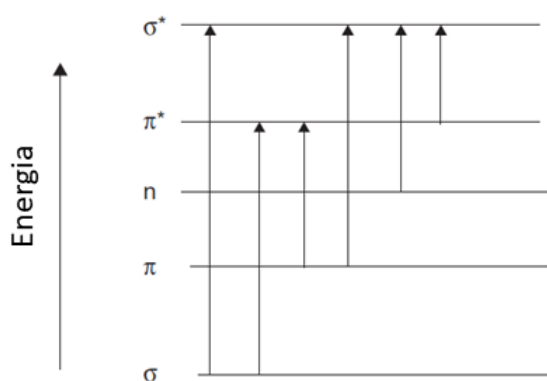
matéria orgânica, são as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, que produzem (π, π^*) e (n, π^*) eletronicamente - estados excitados, respectivamente (WARDLE, 1989).

No caso das interações entre matéria e radiação UV, as transições que resultam em absorção de radiação eletromagnética nessa região do espectro ocorrem entre níveis de energia eletrônicos. Quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital desocupado de maior energia potencial. Em geral, a transição mais provável é do orbital ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital desocupado de menor energia (LUMO). As diferenças de energia entre níveis eletrônicos na maioria das moléculas variam de 125 a 650 kJ/mol (PAVIA *et al.*, 2012).

Na maioria das moléculas, os orbitais ocupados de menor energia são os orbitais σ , que correspondem às ligações σ . Os orbitais π ficam em níveis de energia um pouco mais altos, e os dos pares isolados, ou orbitais não ligantes (n), ficam em energia ainda mais altas. Os orbitais desocupados, ou antiligantes (π^* e σ^*), são aqueles de maior energia. Na figura 20 é expressa uma progressão de níveis de energia eletrônicos (PAVIA *et al.*, 2012).

A energia necessária para ocasionar transições do nível ocupado de maior energia (HOMO), no estado fundamental para o nível desocupado de menor energia (LUMO) é menor do que a energia necessária para causar uma transição de um nível ocupado de menor energia. Para muitos objetivos, a transição de menor energia é a mais importante (PAVIA *et al.*, 2012).

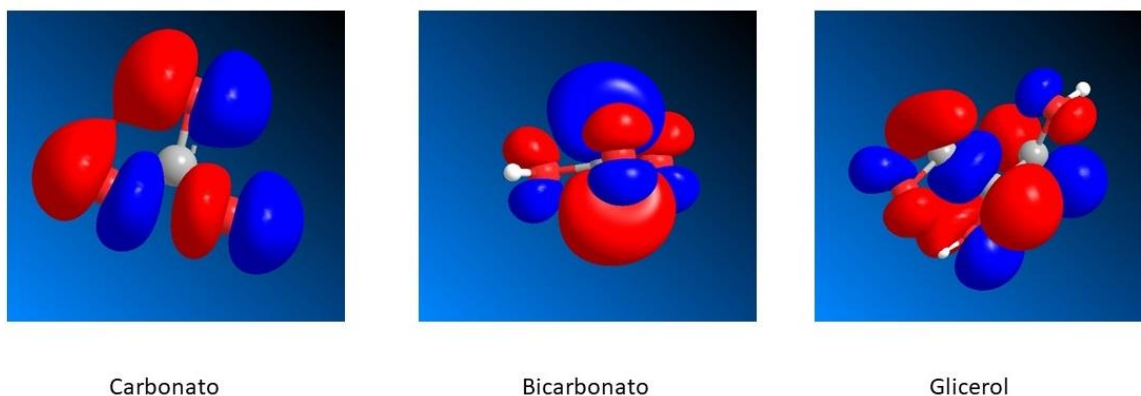
Figura 20. Ordenação generalizada de energias orbitais moleculares para moléculas orgânicas e transições eletrônicas provocadas pela excitação com luz



Fonte: Wardle, 1989

O bicarbonato, carbonato e glicerol possuem orbitais HOMO (figura 21) e LUMO (figura 22), que podem participar de transições eletrônicas, quando excitados pela radiação ultravioleta. Porém, o glicerol não possui ligações duplas.

Figura 21. Orbital molecular mais alto ocupado (HOMO), correspondente ao carbonato, bicarbonato e glicerol



Fonte: autoria própria

Figura 22. Orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO), correspondente ao carbonato, bicarbonato e glicerol



Fonte: autoria própria

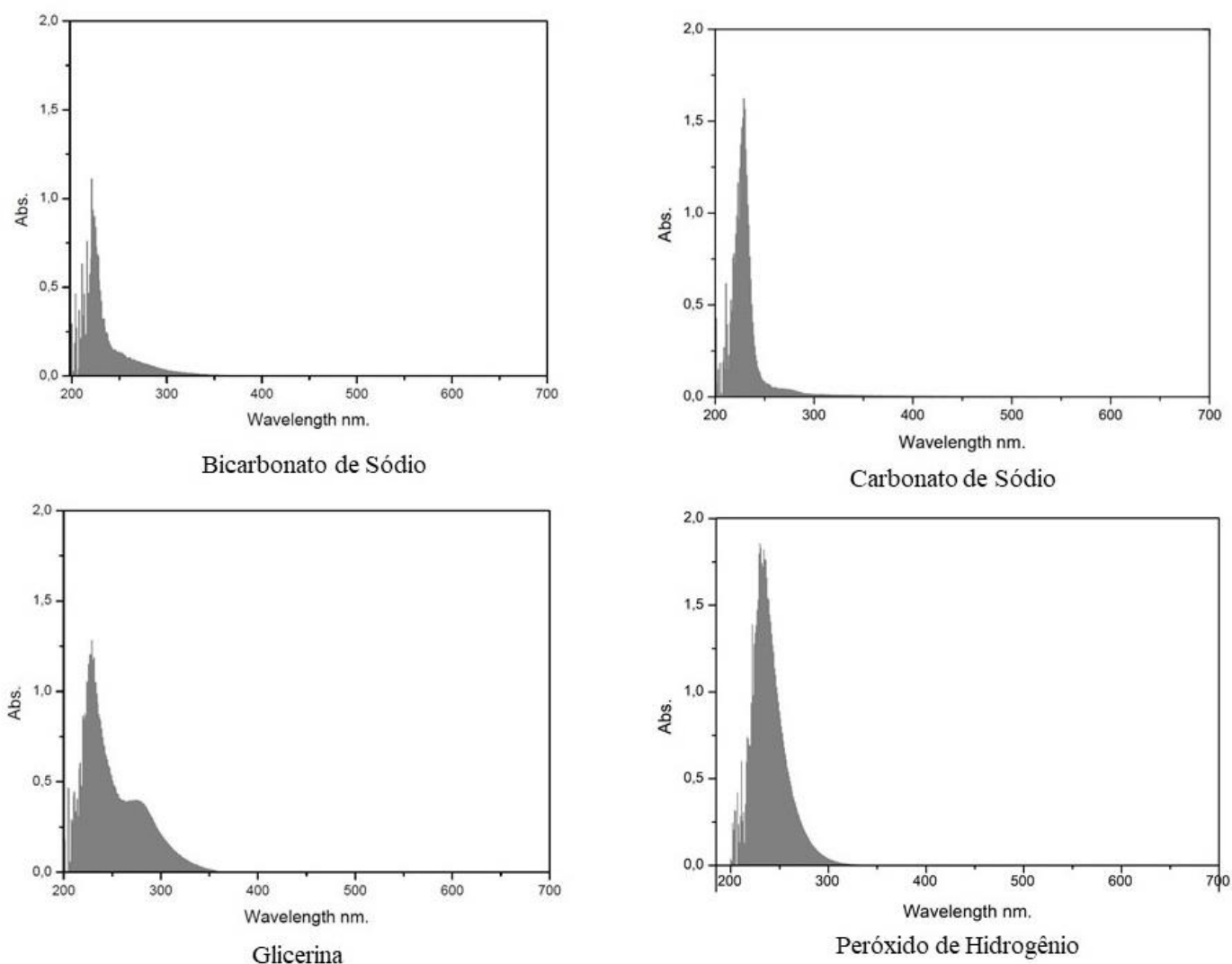
A partir dos cálculos de minimização de energia, realizados pelo software ChemDraw Ultra, é possível obter as imagens dos orbitais moleculares, e sua energia em elétron-volt (eV). Na tabela 5 estão descritos os valores em eV para os orbitais HOMO e LUMO para carbonato, bicarbonato e glicerol.

Tabela 5. Valores de energia dos OM HOMO e LUMO do bicarbonato, carbonato e glicerol

Molécula	HOMO	LUMO
Glicerol	-12,757 eV	22,555 eV
Carbonato	-13,677 eV	-13,286 eV
Bicarbonato	-13,564 eV	2,590 eV

Na figura 23, são apresentados os espectros de absorção no UV-vis do bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, glicerol e peróxido de hidrogênio.

Figura 23. Espectro de UV-vis do bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, glicerina e peróxido de hidrogênio



Fonte: autoria própria

Analisando os espectros de UV-vis destes compostos, pode-se afirmar que eles possuem absorção entre 200 a 300 nm. Mesmo havendo interação do glicerol acima de 200 nm com radiação UV, faz-se necessária sua reação com o bicarbonato ou carbonato, uma vez que estudos utilizando peróxido (que também possui faixa de absorção acima de 200 nm) utiliza-se de carbonato para a ativação do peróxido para degradação de compostos orgânicos (JAWAD; CHEN; YIN, 2016a)

Portanto, para que o glicerol seja reativo em comprimentos de onda acima de 200 nm, é necessário que a molécula seja desprotonada ou pelo menos um estado zwitteriônico seja induzido, para que haja formação de uma dupla ligação. O glicerol reage em meio básico (GU; JÉRÔME, 2010), nesta proposta, com bicarbonato ou carbonato.

Especula-se que ocorra reação entre glicerol e carbonato ou bicarbonato (meio básico), uma vez que o radical CO_3^- é considerado um forte oxidante por possuir um elétron disponível, que pode reagir com outros compostos por transferência de elétrons ou abstração de hidrogênio (JAWAD; CHEN; YIN, 2016a), sendo assim, o carbonato pode abstrair um hidrogênio do glicerol, sendo possível ocorrer a formação de uma ligação dupla, dando origem a uma carbonila.

Após a desprotonação da molécula, há a formação da ligação dupla no oxigênio, dando origem a carbonila e aos orbitais π e π^* . Além disso, há disponível o par de elétrons do oxigênio. Dessa forma, pode ocorrer cruzamento intersistema do estado singlete (n, π^*) para o estado tripleto, e é geralmente eficiente por causa de sua proximidade em energia. O elétron desemparelhado em um orbital não ligado no oxigênio dá origem as reações características de tipo radical de (n, π^*) (WARDLE, 1989). O uso radiação ultravioleta, pode favorecer que o par de elétrons do oxigênio migre para o orbital π^* , ou, promover os elétrons dos orbitais π para os orbitais π^* .

Portanto, esses radicais juntamente com a radiação UV, podem reagir com outras moléculas de glicerol ou com as moléculas do polímero. Isso pode ocorrer, pois, a molécula no estado excitado (n, π^*) tem uma forte tendência a reagir com as ligações duplas ou abstrair hidrogênio do polímero (WARDLE, 1989).

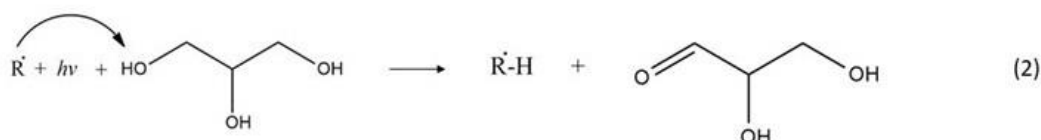
Na figura 24, está representado um esquema e como pode ocorrer a formação da carbonila, e a degradação do PE.

Figura 24. Possível mecanismo de reação do PE utilizando bicarbonato, glicerol e radiação UV.

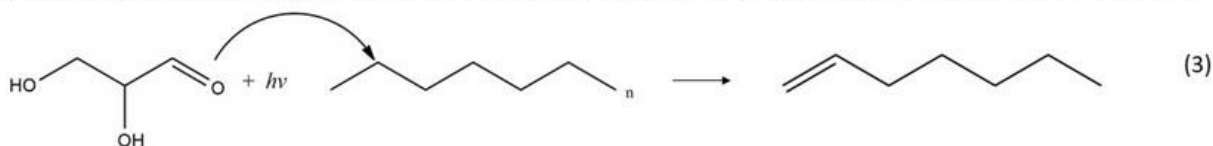
Em (1) ocorre a formação do radical $\text{CO}_3^{\cdot-}$ pela reação do bicarbonato com a radiação.



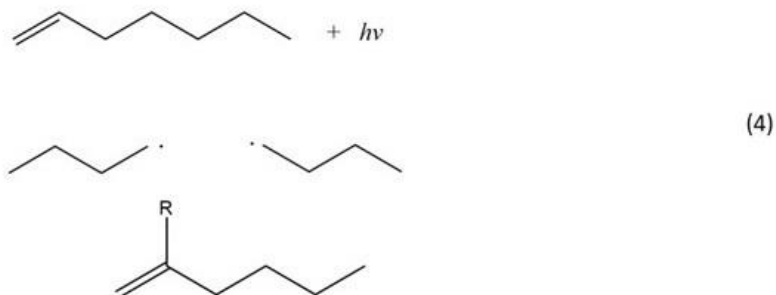
Em (2) ocorre a formação da carbonila (dupla ligação) pela reação do radical formado em (1) em presença de radiação UV e glicerol.



Em (3) a carbonila em meio a radiação UV abstrai um hidrogênio do polímero, dando origem a dupla ligação no polímero.



Em (4) são os possíveis produtos da reação do polímero com dupla ligação mais radiação ultravioleta, podendo resultar em fragmentos menores do polímero (monômeros) ou acoplamento de radical.



Fonte: Autoria própria

Partindo do princípio desta combinação, este meio reacional extremamente reativo, formado pelo uso do bicarbonato e glicerol possibilitará a degradação inicial das macromoléculas, com a formação de ligações duplas nos monômeros, assim por consequência, essas moléculas podem interagir com a radiação ultravioleta, o que torna suscetível adicionar grupos oxigenados nos fragmentos poliméricos, deste modo tendendo a quebra da cadeia polimérica, resultando na formação de monômeros de interesse industrial.

4.4.1 CONCLUSÕES

Estudos sobre o ambiente marinho e os microplásticos, indicam que esse ambiente facilita a degradação de plásticos maiores, dando origem os microplásticos. É apontado que o sistema carbonato junto a radiação UV do sol facilita a degradação dos plásticos. Dessa forma, torna-se interessante importar esse sistema do ambiente marinho para a reciclagem química de plásticos, uma vez que o carbonato/bicarbonato é utilizado em métodos de fotocatalise, especialmente no tratamento de efluentes em água, assim o sistema carbonato é apontado como degradador de uma gama de moléculas.

Entretanto, os sistemas de fotocatalise em geral, utilizam peróxido de hidrogênio que é ativado em presença de bicarbonato. Uma opção para tornar o sistema de fotocatalise mais acessível e de menor custo, o peróxido pode ser substituído pelo glicerol. O glicerol interage com o sistema carbonato e radiação UV, formando uma molécula reativa a radiação UV, demonstrando ser um potencial degradador de plásticos, como por exemplo, o PE.

Há indícios de que o sistema carbonato possui potencial para ser utilizado como um novo método de reciclagem química de plásticos de baixo custo e acessível de modo a ser usado em escalas maiores que a laboratorial, uma vez que outras metodologias de reciclagem química apontam que esse processo possui elevado custo. Entretanto, são necessários estudos práticos utilizando o glicerol, sistema carbonato e radiação UV, para demonstrar qual é o potencial de degradação de plásticos desse sistema.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho fez uma proposição de um novo método de reciclagem química para o PE. Considerando as problemáticas relacionadas a coleta e reciclagem do RSU em escala global e especialmente no Brasil, se tratando de sua destinação final (como os RSU são tratados, se o tratamento ocorre por aterro, incineração ou reciclagem mecânica) Os materiais plásticos tem uma pequena vida útil, especialmente as embalagens, que em sua grande maioria são formadas por PE. Boa parte deste material é despejada em aterros, ou para o ambiente aquático. Vale destacar, que o manejo atual dos RSU não é efetivo, especialmente quando se trata de reciclagem. evidencia-se que o sistema atual de reciclagem de plásticos é falho, uma vez que, o sistema de separação e coletas destes resíduos não são realizados de forma correta, o que impacta diretamente nos métodos convencionais de reciclagem, uma vez que estes não têm potencial para degradar plásticos de modo a produzir materiais de valor agregado.

Desta forma, evidencia-se a necessidade de pensar em outras formas de reciclagem para materiais plásticos, de modo que, esse processo ocorra de forma a agregar valor ao plástico já utilizado. Para isso, existem os métodos de reciclagem química. Atualmente, há alguns métodos bem estudados na literatura, entretanto, não são utilizados em larga escala, devido ao seu elevado custo (por exemplo os que foram citados ao longo deste trabalho). Por isso, é importante o desenvolvimento de novos métodos de reciclagem química, que envolvam processos com baixo custo, tornando-os acessíveis.

Nesta revisão, é proposta uma nova metodologia de reciclagem química utilizando bicarbonato/carbonato/glicerol e radiação UV para degradar PE. É importante salientar que os íons bicarbonato e carbonato estão presentes no ambiente marinho, e há evidências de que a presença destes compostos em ambiente marinho facilita a degradação dos plásticos no meio aquático, inclusive podem explicar de certa forma a formação dos microplásticos. Carbonato e bicarbonato são compostos relativamente baratos e são produzidos em larga escala, bem como o glicerol.

Portanto, através dos dados e discussões trazidas ao longo do texto sobre o uso desse sistema, acredita-se que é viável utilizar o sistema carbonato para a reciclagem

química de plásticos, por ser uma opção de menor custo e eficaz para reciclar quimicamente o PE, de forma a produzir moléculas de interesse comercial, assim dando uma “vida útil” aos resíduos deste polímero. Entretanto são necessários estudos experimentais para comprovar o potencial de degradação deste sistema.

Desta forma, ressalta-se a necessidade da reciclagem química dos materiais plásticos, uma vez que, através desse processo, esses materiais possam ser transformados em novos produtos com qualidade e por consequência, removendo parte desses resíduos do meio ambiente e diminuindo em parte, a poluição por CO₂, na atmosfera, que é gerada pela incineração desse material e pela sua degradação no ambiente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL-HAMEED, R S. Pelagia Research Library Aminolysis of polyethylene terephthalate waste as corrosion inhibitor for carbon steel in HCl corrosive medium. **Advances in Applied Science Research**, vol. 2, no. 3, p. 483–499, 2011. Available at: <http://www.imedpub.com/abstract/aminolysis-of-polyethylene-terephthalate-waste-as-corrosion-inhibitor-for-carbon-steel-in-hcl-corrosive-medium-13884.html>.

ABPLAST. Perfil 2020. **Abplast**, , p. 51, 2021. Available at: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil-2020/>.

ABRELPE. Panorama 2021. , p. 54, 2021. Available at: <https://abrelpe.org.br/panorama-2021/>.

ACHILIAS, D. S.; GIANNOULIS, A.; PAPAGEORGIOU, G. Z. Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution–reprecipitation technique. **Polymer Bulletin**, vol. 63, no. 3, p. 449–465, 13 Sep. 2009. DOI 10.1007/s00289-009-0104-5. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s00289-009-0104-5>.

AL-SALEM, S.M.; ANTELAVA, A.; CONSTANTINOU, A.; MANOS, G.; DUTTA, A. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). **Journal of Environmental Management**, vol. 197, p. 177–198, Jul. 2017. DOI 10.1016/j.jenvman.2017.03.084. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479717302992>.

AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. **Waste Management**, vol. 29, no. 10, p. 2625–2643, Oct. 2009. DOI 10.1016/j.wasman.2009.06.004. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X09002190>.

AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. **Progress in Energy and Combustion Science**, vol. 36, no. 1, p. 103–129, Feb. 2010. DOI 10.1016/j.pecs.2009.09.001. Available at:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128509000446>.

ANDRADY, Anthony L. Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 62, no. 8, p. 1596–1605, 2011. DOI 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>.

ANUAR SHARUDDIN, Shafferina Dayana; ABNISA, Faisal; WAN DAUD, Wan Mohd Ashri; AROUA, Mohamed Kheireddine. A review on pyrolysis of plastic wastes. **Energy Conversion and Management**, vol. 115, p. 308–326, May 2016. DOI 10.1016/j.enconman.2016.02.037. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890416300619>.

AUGUSTO, Ohara; BONINI, Marcelo G.; AMANSO, Angélica M.; LINARES, Edlaine; SANTOS, Célio C.X.; DE MENEZES, Sílvia L. Nitrogen dioxide and carbonate radical anion: Two emerging radicals in biology. **Free Radical Biology and Medicine**, vol. 32, no. 9, p. 841–859, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(02\)00786-4](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(02)00786-4).

AVIARA, Ndubisi A.; LIBERTY, Jacob Tizhe; OLATUNBOSUN, Ojo S.; SHOYOMBO, Habib A.; OYENIYI, Samuel K. Potential application of hyperspectral imaging in food grain quality inspection, evaluation and control during bulk storage. **Journal of Agriculture and Food Research**, vol. 8, p. 100288, Jun. 2022. DOI 10.1016/j.jafr.2022.100288. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666154322000217>.

AVIO, Carlo Giacomo; GORBI, Stefania; REGOLI, Francesco. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. **Marine Environmental Research**, vol. 128, p. 2–11, Jul. 2017. DOI 10.1016/j.marenvres.2016.05.012. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141113616300733>.

AZARGOHAR, Ramin; NANDA, Sonil; DALAI, Ajay K.; KOZINSKI, Janusz A. Physico-chemistry of biochars produced through steam gasification and hydro-thermal gasification of canola hull and canola meal pellets. **Biomass and Bioenergy**, vol. 120, p. 458–470, Jan. 2019. DOI 10.1016/j.biombioe.2018.12.011. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953418303453>.

BAENA-GONZÁLEZ, Juan; SANTAMARIA-ECHART, Arantzazu; AGUIRRE, Juan Luis;

GONZÁLEZ, Sergio. Chemical recycling of plastic waste: Bitumen, solvents, and polystyrene from pyrolysis oil. **Waste Management**, vol. 118, p. 139–149, 1 Dec. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.08.035>.

BASFAR, A.A.; IDRIS ALI, K.M. Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE). **Polymer Degradation and Stability**, vol. 91, no. 3, p. 437–443, Mar. 2006. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.027. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391005003630>.

BATHLA, Aadil; SINGLA, Deepak; PAL, Bonamali. Highly efficient CaCO₃-CaO extracted from tap water distillation for effective adsorption and photocatalytic degradation of malachite green dye. **Materials Research Bulletin**, vol. 116, p. 1–7, 1 Aug. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.04.010>.

BHAT, Sunil Kumar; SINGH, Jagjeet. Simple and Eco-friendly Synthesis of Glycosides bearing triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazole moiety linked through N atoms. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, vol. 10, no. 04, p. 46–49, Apr. 2017. DOI 10.9790/5736-1004014649. Available at: <http://www.iosrjournals.org/iosr-jac/papers/vol10-issue4/Version-1/F1004014649.pdf>.

BRANDON, Jennifer; GOLDSTEIN, Miriam; OHMAN, Mark D. Long-term aging and degradation of microplastic particles: Comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 110, no. 1, p. 299–308, 2016. DOI 10.1016/j.marpolbul.2016.06.048. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.048>.

BREMS, Anke; BAEYENS, Jan; DEWIL, Raf. Recycling and recovery of post-consumer plastic solid waste in a European context. **Thermal Science**, vol. 16, no. 3, p. 669–685, 2012. DOI 10.2298/TSCI120111121B. Available at: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0354-98361200121B>.

BUDSAEREECHAI, Supattra; HUNT, Andrew J.; NGERNYEN, Yuvarat. Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines. **RSC Advances**, vol. 9, no. 10, p. 5844–5857, 2019. DOI 10.1039/C8RA10058F. Available at:

<http://xlink.rsc.org/?DOI=C8RA10058F>.

BULAK, Esra; ACAR, Işıl. The use of aminolysis, aminoglycolysis, and simultaneous aminolysis-hydrolysis products of waste PET for production of paint binder. **Polymer Engineering & Science**, vol. 54, no. 10, p. 2272–2281, Oct. 2014. DOI 10.1002/pen.23773. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.23773>.

BURANGE, Anand S.; GAWANDE, Manoj B.; LAM, Frank L. Y.; JAYARAM, Radha V.; LUQUE, Rafael. Heterogeneously catalyzed strategies for the deconstruction of high density polyethylene: plastic waste valorisation to fuels. **Green Chemistry**, vol. 17, no. 1, p. 146–156, 2015. DOI 10.1039/C4GC01760A. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4GC01760A>.

CAI, Liqi; WANG, Jundong; PENG, Jinping; WU, Ziqing; TAN, Xiangling. Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments. **Science of the Total Environment**, vol. 628–629, p. 740–747, 2018. DOI 10.1016/j.scitotenv.2018.02.079. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.079>.

CAMPUZANO, Rosalinda; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, Simón. Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review. **Waste Management**, vol. 54, p. 3–12, 1 Aug. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.05.016>.

CARVALHO-BORGES, Mariah de; ORSELLI, Iole B.M.; FERREIRA, Maria Luiza de Carvalho; KERR, Rodrigo. Seawater acidification and anthropogenic carbon distribution on the continental shelf and slope of the western South Atlantic Ocean. **Journal of Marine Systems**, vol. 187, p. 62–81, 2018. DOI 10.1016/j.jmarsys.2018.06.008. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2018.06.008>.

CHANDRASEKARAN, Sriraam R.; KUNWAR, Bidhya; MOSER, Bryan R.; RAJAGOPALAN, Nandakishore; SHARMA, Brajendra K. Catalytic Thermal Cracking of Postconsumer Waste Plastics to Fuels. 1. Kinetics and Optimization. **Energy & Fuels**, vol. 29, no. 9, p. 6068–6077, 17 Sep. 2015. DOI 10.1021/acs.energyfuels.5b01083. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.5b01083>.

CHEN, Tao; WANG, Huining; CHU, Yingying; BOYER, Cyrille; LIU, Jingquan; XU, Jiangtao. Photo-Induced Depolymerisation: Recent Advances and Future Challenges. **ChemPhotoChem**, vol. 3, no. 11, p. 1059–1076, 1 Nov. 2019. <https://doi.org/10.1002/cptc.201900166>.

COATES, Geoffrey W.; GETZLER, Yutan D.Y.L. Chemical recycling to monomer for an ideal, circular polymer economy. **Nature Reviews Materials**, vol. 5, no. 7, p. 501–516, 1 Jul. 2020. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0190-4>.

COHEN, Anne L.; HOLCOMB, Michael. Why corals care about ocean acidification uncovering the mechanism. **Oceanography**, vol. 22, no. SPL.ISS. 4, p. 118–127, 2009. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2009.102>.

COLANTONIO, Simona; CAFIERO, Lorenzo; DE ANGELIS, Doina; IPPOLITO, Nicolò M.; TUFFI, Riccardo; CIPRIOTI, Stefano Vecchio. Thermal and catalytic pyrolysis of a synthetic mixture representative of packaging plastics residue. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, vol. 14, no. 2, p. 288–303, 7 Apr. 2020. DOI 10.1007/s11705-019-1875-3. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11705-019-1875-3>.

ČOLNIK, Maja; KOTNIK, Petra; KNEZ, Željko; ŠKERGET, Mojca. Hydrothermal decomposition of polyethylene waste to hydrocarbons rich oil. **Journal of Supercritical Fluids**, vol. 169, 1 Feb. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105136>.

COMEAU, S.; GORSKY, G.; JEFFREE, R.; TEYSSIÉ, J. L.; GATTUSO, J. P. Impact of ocean acidification on a key arctic pelagic mollusc (*Limacina helicina*). **Biogeosciences**, vol. 6, no. 9, p. 1877–1882, 2009. <https://doi.org/10.5194/bg-6-1877-2009>.

CORNELL, John H.; KAPLAN, Arthur M.; ROGERS, Morris R. Biodegradability of photooxidized polyalkylenes. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 29, no. 8, p. 2581–2597, Aug. 1984. DOI 10.1002/app.1984.070290814. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.1984.070290814>.

COUTINHO, Fernanda M. B.; MELLO, Ivana L.; SANTA MARIA, Luiz C. de. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, vol. 13, no. 1, p. 01–13, Jan. 2003. DOI 10.1590/S0104-14282003000100005. Available at:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000100005&lng=pt&tlng=pt.

CURLEE, T.Randall; DAS, Sujit. Identifying and assessing targets of opportunity for plastics recycling. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 5, no. 4, p. 343–363, Aug. 1991. DOI 10.1016/0921-3449(91)90012-D. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/092134499190012D>.

DAS, Pallab; TIWARI, Pankaj. Valorization of packaging plastic waste by slow pyrolysis. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 128, p. 69–77, Jan. 2018. DOI 10.1016/j.resconrec.2017.09.025. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344917303038>.

DE PAOLI, Marco-Aurelio. Degradação E Estabilização De Polímeros. , p. 286, 2009. .

DICKSON, A G; SABINE, Christopher L.; CHRISTIAN, James Robert. **Guide to Best Practices for Ocean CO₂ measurements. PICES Special Publication**. [S. l.: s. n.], 2007. vol. 3, .

DING, Kuan; LIU, Shasha; HUANG, Yong; LIU, Shiyu; ZHOU, Nan; PENG, Peng; WANG, Yunpu; CHEN, Paul; RUAN, Roger. Catalytic microwave-assisted pyrolysis of plastic waste over NiO and HY for gasoline-range hydrocarbons production. **Energy Conversion and Management**, vol. 196, p. 1316–1325, Sep. 2019. DOI 10.1016/j.enconman.2019.07.001. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890419307575>.

DOĞAN, Mustafa. Ultraviolet light accelerates the degradation of polyethylene plastics. **Microscopy Research and Technique**, 2021. <https://doi.org/10.1002/jemt.23838>.

DONEY, Scott C.; FABRY, Victoria J.; FEELY, Richard A.; KLEYPAS, Joan A. Ocean acidification: The other CO₂ problem. **Annual Review of Marine Science**, vol. 1, p. 169–192, 2009. <https://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163834>.

EICH, Andreas; MILDENBERGER, Tobias; LAFORSCH, Christian; WEBER, Miriam. Biofilm and diatom succession on polyethylene (PE) and biodegradable plastic bags in two marine habitats: Early signs of degradation in the pelagic and benthic zone? **PLoS**

ONE, vol. 10, no. 9, p. 1–16, 2015. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0137201>.

FANG, Shiwen; YU, Zhaosheng; MA, Xiaoqian; LIN, Yan; CHEN, Lin; LIAO, Yanfen. Analysis of catalytic pyrolysis of municipal solid waste and paper sludge using TG-FTIR, Py-GC/MS and DAEM (distributed activation energy model). **Energy**, vol. 143, p. 517–532, Jan. 2018. DOI 10.1016/j.energy.2017.11.038. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036054421731887X>.

FEELY, R.A.; SABINE, C.L.; LEE, K.; BERELSON, W. Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. **Science**, vol. 305, no. 5682, p. 362–366, 2004. .

FEELY, Richard A.; ALIN, Simone R.; NEWTON, Jan; SABINE, Christopher L.; WARNER, Mark; DEVOL, Allan; KREMBS, Christopher; MALOY, Carol. The combined effects of ocean acidification, mixing, and respiration on pH and carbonate saturation in an urbanized estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, vol. 88, no. 4, p. 442–449, 2010. DOI 10.1016/j.ecss.2010.05.004. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2010.05.004>.

FEELY, Richard; DONEY, Scott; COOLEY, Sarah. Ocean Acidification: Present Conditions and Future Changes in a High-CO₂ World. **Oceanography**, vol. 22, no. 4, p. 36–47, 1 Dec. 2009. DOI 10.5670/oceanog.2009.95. Available at: <https://tos.org/oceanography/article/ocean-acidification-present-conditions-and-future-changes-in-a-high-co2-wor>.

FEGHALI, Elias; CANTAT, Thibault. Room Temperature Organocatalyzed Reductive Depolymerization of Waste Polyethers, Polyesters, and Polycarbonates. **ChemSusChem**, vol. 8, no. 6, p. 980–984, Mar. 2015. DOI 10.1002/cssc.201500054. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201500054>.

FRAGA DOMÍNGUEZ, Isabel; TOPHAM, Paul D.; BUSSIÈRE, Pierre-Olivier; BÉGUÉ, Didier; RIVATON, Agnès. Unravelling the Photodegradation Mechanisms of a Low Bandgap Polymer by Combining Experimental and Modeling Approaches. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 119, no. 4, p. 2166–2176, 29 Jan. 2015. DOI 10.1021/jp5103065. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp5103065>.

FRANÇA, André Luiz Felisberto; FILHO, Carlos Roberto Vieira da Silva; VILELA, Luiz Gustavo Gallo; LOPES, Mariana Miranda Maia; SECRETARIA DE QUALIDADE AMBIENTAL/MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE; AQUIM, Adriana Basto; NETO, Alberto da Rocha; RODRIGUES, Cássio Araújo de Oliveira; CARVALHO, Eduardo Costa; XAVIER, José Luis Neves; PROENÇA, Lúcio Costa; MOREIRA, Marcelo Chaves; VIOTTI, Marília Moreira; PADOVANI, Paula Wernecke; ALMEIDA, Rita Lima de; ARAÚJO, Rosana Freitas; LIMA, Sabrina Andrade dos Santos; LIMA, Thyego Pery Monteiro de; SARTINI, Gabriela Gomes Prol Otero; ... MARIA, Gabriel Gil Brás. **Plano nacional de resíduos sólidos**. [S. l.: s. n.], [s. d.].

GAO, Jiong; DUAN, Xiaodi; O'SHEA, Kevin; DIONYSIOU, Dionysios D. Degradation and transformation of bisphenol A in UV/Sodium percarbonate: Dual role of carbonate radical anion. **Water Research**, vol. 171, 15 Mar. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115394>.

GARDEA, Frank; GARCIA, Jeannette M.; BODAY, Dylan J.; BAJJURI, Krishna M.; NARAGHI, Mohammad; HEDRICK, James L. Hybrid Poly(aryl ether sulfone amide)s for Advanced Thermoplastic Composites. **Macromolecular Chemistry and Physics**, vol. 215, no. 22, p. 2260–2267, Nov. 2014. DOI 10.1002/macp.201400267. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.201400267>.

GEWERT, Berit; PLASSMANN, Merle M.; MACLEOD, Matthew. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. **Environmental Sciences: Processes and Impacts**, vol. 17, no. 9, p. 1513–1521, 2015. DOI 10.1039/c5em00207a. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/C5EM00207A>.

GEYER, Roland; JAMBECK, Jenna R; LAW, Kara Lavender. **Production, use, and fate of all plastics ever made**. [S. l.: s. n.], 2017. Available at: <https://www.science.org>.

GLOBAL WASTE MANAGEMENT OUTLOOK. [S. l.: s. n.], 2016. <https://doi.org/10.18356/765baec0-en>.

GOLCZAK, Sebastian; KANCIURZEWSKA, Anna; LANGER, Jerzy J.; FAHLMAN, Mats. Degradation of microporous polyaniline film by UV-ozone treatment. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 94, no. 3, p. 350–354, Mar. 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.12.005>.

GU, Yanlong; JÉRÔME, François. Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry. **Green Chemistry**, vol. 12, no. 7, p. 1127–1138, 2010. <https://doi.org/10.1039/c001628d>.

GUO, Xiaojun; LI, Hairu; ZHAO, Shengguo. Fast degradation of Acid Orange II by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a magnetic S-modified CoFe₂O₄ catalyst. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 55, p. 90–100, 1 Oct. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.03.039>.

HAN, Jie; JI, Qiyang; LI, Hongbo; LI, Gang; QIU, Song; LI, Hai-Bei; ZHANG, Qichun; JIN, Hehua; LI, Qingwen; ZHANG, Jin. A photodegradable hexaaza-pentacene molecule for selective dispersion of large-diameter semiconducting carbon nanotubes. **Chemical Communications**, vol. 52, no. 49, p. 7683–7686, 2016. DOI 10.1039/C6CC01558A. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CC01558A>.

HANSELL, Dennis; CARLSON, Craig; REPETA, Daniel; SCHLITZER, Reiner. Dissolved Organic Matter in the Ocean: A Controversy Stimulates New Insights. **Oceanography**, vol. 22, no. 4, p. 202–211, 1 Dec. 2009. DOI 10.5670/oceanog.2009.109. Available at: <https://tos.org/oceanography/article/dissolved-organic-matter-in-the-ocean-a-controversy-stimulates-new-insights>.

HOORNWEG, Daniel; BHADA-TATA, Perinaz; KENNEDY, Chris. Environment: Waste production must peak this century. **Nature**, vol. 502, no. 7473, p. 615–617, 30 Oct. 2013. DOI 10.1038/502615a. Available at: <http://www.nature.com/articles/502615a>.

HOU, Deyi; AL-TABBAA, Abir; GUTHRIE, Peter; WATANABE, Kohei. Sustainable waste and materials management: National policy and global perspective. **Environmental Science and Technology**, vol. 46, no. 5, p. 2494–2495, 6 Mar. 2012. <https://doi.org/10.1021/es3004552>.

HUANG, Jan-Chan; SHETTY, Aditya S.; WANG, Ming-Song. Biodegradable plastics: A review. **Advances in Polymer Technology**, vol. 10, no. 1, p. 23–30, 1990. DOI 10.1002/adv.1990.060100103. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adv.1990.060100103>.

IDUMAH, Christopher Igwe; NWUZOR, Iheoma C. Novel trends in plastic waste management. **SN Applied Sciences**, vol. 1, no. 11, 1 Nov. 2019. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1468-2>.

IGNATYEV, Igor A.; THIELEMANS, Wim; VANDER BEKE, Bob. Recycling of Polymers: A Review. **ChemSusChem**, vol. 7, no. 6, p. 1579–1593, Jun. 2014. DOI 10.1002/cssc.201300898. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201300898>.

IOAKEIMIDIS, C.; FOTOPOULOU, K. N.; KARAPANAGIOTI, H. K.; GERAGA, M.; ZERI, C.; PAPATHANASSIOU, E.; GALGANI, F.; PAPATHEODOROU, G. The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach. **Scientific Reports**, vol. 6, no. October 2015, p. 1–8, 2016. DOI 10.1038/srep23501. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/srep23501>.

JAMBECK, Jenna R.; GEYER, Roland; WILCOX, Chris; SIEGLER, Theodore R.; PERRYMAN, Miriam; ANDRADY, Anthony; NARAYAN, Ramani; LAW, Kara Lavender. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, vol. 347, no. 6223, p. 768–771, 13 Feb. 2015. DOI 10.1126/science.1260352. Available at: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1260352>.

JAMDAR, Vandana; KATHALEWAR, Mukesh; SABNIS, Anagha. Depolymerization Study of PET Waste Using Aminoethylethanolamine and Recycled Product Application as Polyesteramide Synthesis. **Journal of Polymers and the Environment**, vol. 26, no. 6, p. 2601–2618, 30 Jun. 2018. DOI 10.1007/s10924-017-1149-4. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-017-1149-4>.

JANAJREH, Isam; ADEYEMI, Idowu; ELAGROUDY, Sherien. Gasification feasibility of polyethylene, polypropylene, polystyrene waste and their mixture: Experimental studies and modeling. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, vol. 39, 1 Jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100684>.

JAWAD, Ali; CHEN, Zhuqi; YIN, Guochuan. Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, vol. 37, no. 6, p. 810–825, 2016a. DOI 10.1016/S1872-2067(15)61100-7.

Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61100-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61100-7).

JAWAD, Ali; CHEN, Zhuqi; YIN, Guochuan. Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, vol. 37, no. 6, p. 810–825, 1 Jun. 2016b. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61100-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61100-7).

JAWAD, Ali; LI, Yibing; GUO, Lianshuang; KHAN, Aimal; CHEN, Zhuqi; WANG, Jingyu; YANG, Jiakuan; LIU, Weidong; YIN, Guochuan. Bimetallic synergistic degradation of chlorophenols by CuCoOX-LDH catalyst in bicarbonate-activated hydrogen peroxide system. **RSC Advances**, vol. 6, no. 76, p. 72643–72653, 2016. <https://doi.org/10.1039/c6ra10402a>.

JIANG, Jie; SHI, Ke; ZHANG, Xiangnan; YU, Kai; ZHANG, Hong; HE, Jing; JU, Yun; LIU, Jilin. From plastic waste to wealth using chemical recycling: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 10, no. 1, p. 106867, Feb. 2022. DOI 10.1016/j.jece.2021.106867. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343721018443>.

KAN, Hongshuai; SOKLUN, Heng; YANG, Zhengshuang; WU, Renren; SHEN, Jing; QU, Guangzhou; WANG, Tiecheng. Purification of dye wastewater using bicarbonate activated hydrogen peroxide: Reaction process and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, vol. 232, 1 Feb. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115974>.

KANG, Young Min; KIM, Moon Kyung; ZOH, Kyung Duk. Effect of nitrate, carbonate/bicarbonate, humic acid, and H₂O₂ on the kinetics and degradation mechanism of Bisphenol-A during UV photolysis. **Chemosphere**, vol. 204, p. 148–155, 1 Aug. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.015>.

KAZA, SILPA; YAO, LISA C; BHADA-TATA, PERINAZ; VAN WOERDEN, Frank. **What a Waste 2.0 : A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050**. [S. l.: s. n.], [s. d.].

KOSLOSKI-OH, Sophia C.; WOOD, Zachary A.; MANJARREZ, Yvonne; DE LOS RIOS,

Juan Pablo; FIESER, Megan E. Catalytic methods for chemical recycling or upcycling of commercial polymers. **Materials Horizons**, vol. 8, no. 4, p. 1084–1129, 2021. DOI 10.1039/D0MH01286F. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D0MH01286F>.

KRUPP, Larry R.; JEWELL, William J. Biodegradability of modified plastic films in controlled biological environments. **Environmental Science & Technology**, vol. 26, no. 1, p. 193–198, 1 Jan. 1992. DOI 10.1021/es00025a024. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00025a024>.

KUMAR, Atul; SAMADDER, S. R. A review on technological options of waste to energy for effective management of municipal solid waste. **Waste Management**, vol. 69, p. 407–422, 1 Nov. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.046>.

KURNIAWAN, Setyo Budi; ABDULLAH, Siti Rozaimah Sheikh; IMRON, Muhammad Fauzul; ISMAIL, Nur 'Izzati. Current state of marine plastic pollution and its technology for more eminent evidence: A review. **Journal of Cleaner Production**, vol. 278, p. 123537, Jan. 2021. DOI 10.1016/j.jclepro.2020.123537. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620335824>.

LANDSCHÜTZER, P.; GRUBER, N.; BAKKER, D. C. E.; SCHUSTER, U. Recent variability of the global ocean carbon sink. **Global Biogeochemical Cycles**, vol. 28, no. 9, p. 927–949, 11 Sep. 2014. DOI 10.1002/2014GB004853. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2014GB004853>.

LE QUÉRÉ, Corinne; ANDREW, Robbie M.; FRIEDLINGSTEIN, Pierre; SITCH, Stephen; HAUCK, Judith; PONGRATZ, Julia; PICKERS, Penelope A.; KORSBAKKEN, Jan Ivar; PETERS, Glen P.; CANADELL, Josep G.; ARNETH, Almut; ARORA, Vivek K.; BARBERO, Leticia; BASTOS, Ana; BOPP, Laurent; CHEVALLIER, Frédéric; CHINI, Louise P.; CIAIS, Philippe; DONEY, Scott C.; ... ZHENG, Bo. Global Carbon Budget 2018. **Earth System Science Data**, vol. 10, no. 4, p. 2141–2194, 5 Dec. 2018. DOI 10.5194/essd-10-2141-2018. Available at: <https://essd.copernicus.org/articles/10/2141/2018/>.

LEE, Byungtae; POMETTO, Anthony L.; FRATZKE, Alfred; BAILEY, Theodore B. Biodegradation of Degradable Plastic Polyethylene by Phanerochaete and Streptomyces

Species. **Applied and Environmental Microbiology**, vol. 57, no. 3, p. 678–685, Mar. 1991. DOI 10.1128/aem.57.3.678-685.1991. Available at: <https://journals.asm.org/doi/10.1128/aem.57.3.678-685.1991>.

LI, Shupeng; ZHANG, Tingan; NIU, Liping; YUE, Qiang. Analysis of the development scenarios and greenhouse gas (GHG) emissions in China's aluminum industry till 2030. **Journal of Cleaner Production**, vol. 290, p. 125859, Mar. 2021. DOI 10.1016/j.jclepro.2021.125859. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652621000792>.

LI, Yang; LI, Lei; CHEN, Zi Xi; ZHANG, Jie; GONG, Li; WANG, Yi Xuan; ZHAO, Han Qing; MU, Yang. Carbonate-activated hydrogen peroxide oxidation process for azo dye decolorization: Process, kinetics, and mechanisms. **Chemosphere**, vol. 192, p. 372–378, 1 Feb. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.126>.

LI, Yibing; JAWAD, Ali; KHAN, Aimal; LU, Xiaoyan; CHEN, Zhuqi; LIU, Weidong; YIN, Guochuan. Synergistic degradation of phenols by bimetallic CuO-Co₃O₄@ γ -Al₂O₃ catalyst in H₂O₂/HCO₃⁻ system. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, vol. 37, no. 6, p. 963–970, 2016a. DOI 10.1016/S1872-2067(15)61092-0. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61092-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61092-0).

LI, Yibing; JAWAD, Ali; KHAN, Aimal; LU, Xiaoyan; CHEN, Zhuqi; LIU, Weidong; YIN, Guochuan. Synergistic degradation of phenols by bimetallic CuO-Co₃O₄@ γ -Al₂O₃ catalyst in H₂O₂/HCO₃⁻ system. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, vol. 37, no. 6, p. 963–970, 1 Jun. 2016b. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61092-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61092-0).

LINDE, Klaus; WILLICH, Stefan N. How Objective are Systematic Reviews? Differences between Reviews on Complementary Medicine. **Journal of the Royal Society of Medicine**, vol. 96, no. 1, p. 17–22, 23 Jan. 2003. DOI 10.1177/014107680309600105. Available at: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/014107680309600105>.

LIU, Xuewei; LEI, Tingzhou; BORÉ, Abdoulaye; LOU, Ziyang; ABDOURAMAN, Bary; MA, Wenchao. Evolution of global plastic waste trade flows from 2000 to 2020 and its predicted trade sinks in 2030. **Journal of Cleaner Production**, vol. 376, p. 134373, Nov. 2022. DOI 10.1016/j.jclepro.2022.134373. Available at:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652622039452>.

LU, Jia Wei; ZHANG, Sukun; HAI, Jing; LEI, Ming. Status and perspectives of municipal solid waste incineration in China: A comparison with developed regions. **Waste Management**, vol. 69, p. 170–186, 1 Nov. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.014>.

MAGIN, Chelsea M.; ALGE, Daniel L.; GOULD, Sarah T.; ANSETH, Kristi S. Clickable, Photodegradable Hydrogels to Dynamically Modulate Valvular Interstitial Cell Phenotype. **Advanced Healthcare Materials**, vol. 3, no. 5, p. 649–657, 24 May 2014. DOI 10.1002/adhm.201300288. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adhm.201300288>.

MALVESTITI, Jacqueline A.; DANTAS, Renato F. Disinfection of secondary effluents by O₃, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂: Influence of carbonate, nitrate, industrial contaminants and regrowth. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 6, no. 1, p. 560–567, 1 Feb. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.058>.

MASTELLONE, Maria Laura. **Thermal treatments of plastic wastes by means of fluidized bed reactors**. 1999. Second University of Naples: Italy, 1999.

MILLERO, Frank J.; PIERROT, Denis; LEE, Kitack; WANNINKHOF, Rik; FEELY, Richard; SABINE, Christopher L.; KEY, Robert M.; TAKAHASHI, Taro. Dissociation constants for carbonic acid determined from field measurements. **Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, vol. 49, no. 10, p. 1705–1723, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(02\)00093-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(02)00093-6).

MISKOLCZI, N.; JUZSAKOVA, T.; SÓJA, J. Preparation and application of metal loaded ZSM-5 and γ -zeolite catalysts for thermo-catalytic pyrolysis of real end of life vehicle plastics waste. **Journal of the Energy Institute**, vol. 92, no. 1, p. 118–127, Feb. 2019. DOI 10.1016/j.joei.2017.10.017. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1743967117305585>.

MITTAL, Alok; SONI, R.K.; DUTT, Krishna; SINGH, Swati. Scanning electron microscopic study of hazardous waste flakes of polyethylene terephthalate (PET) by aminolysis and

ammonolysis. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 178, no. 1–3, p. 390–396, Jun. 2010. DOI 10.1016/j.jhazmat.2010.01.092. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389410001287>.

MOCHIZUKI, M.; HAYASHI, T.; NAKAYAMA, K.; MASUDA, T. Studies on Biodegradable Poly(Hexano-6-Lactone) Fibers. Part 2: Environmental Degradation. **Pure and Applied Chemistry**, vol. 71, no. 11, p. 2177–2188, 30 Nov. 1999. DOI 10.1351/pac199971112177. Available at: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac199971112177/html>.

MOHANAN, Nisha; MONTAZER, Zahra; SHARMA, Parveen K.; LEVIN, David B. Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics. **Frontiers in Microbiology**, vol. 11, 26 Nov. 2020. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.580709>.

MONTEIRO, Alessandra da Rocha Duailibe. CONTRIBUIÇÃO DA RECICLAGEM QUÍMICA DE RESÍDUOS PLÁSTICOS PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. **Photosynthetica**, vol. 2, no. 1, p. 1–13, 2018. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-76887-8%0Ahttp://link.springer.com/10.1007/978-3-319-93594-2%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409517-5.00007-3%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2015.06.018%0Ahttp://dx.doi.org/10.1038/s41559-019-0877-3%0Aht>.

MOORE, Charles James. Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. **Environmental Research**, vol. 108, no. 2, p. 131–139, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.07.025>.

MORE, Aarti P.; KUTE, Ravindra A.; MHASKE, Shashank T. Chemical conversion of PET waste using ethanolamine to bis(2-hydroxyethyl) terephthalamide (BHETA) through aminolysis and a novel plasticizer for PVC. **Iranian Polymer Journal**, vol. 23, no. 1, p. 59–67, 5 Jan. 2014. DOI 10.1007/s13726-013-0200-0. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s13726-013-0200-0>.

NANDA, Sonil; BERRUTI, Franco. A technical review of bioenergy and resource recovery from municipal solid waste. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 403, 5 Feb. 2021a.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123970>.

NANDA, Sonil; BERRUTI, Franco. Municipal solid waste management and landfilling technologies: a review. **Environmental Chemistry Letters**, vol. 19, no. 2, p. 1433–1456, 2021b. DOI 10.1007/s10311-020-01100-y. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01100-y>.

NORRIS, Sam C. P.; CHOU, Tom; KASKO, Andrea M. Diffusion of Photoabsorbing Degradation Byproducts in Photodegradable Polymer Networks. **Macromolecular Theory and Simulations**, vol. 26, no. 4, p. 1700007, 4 Jul. 2017. DOI 10.1002/mats.201700007. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mats.201700007>.

OBERBECKMANN, Sonja; LABRENZ, Matthias. Marine Microbial Assemblages on Microplastics: Diversity, Adaptation, and Role in Degradation. **Annual Review of Marine Science**, vol. 12, p. 209–232, 2020. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010419-010633>.

OF, Effects; THE, Microplastics I N; ASSESSMENT, A Global. Science for Sustainable Oceans. [s. d.]. Available at: www.imo.org.

OMAR, Hecham; ROHANI, Sohrab. Treatment of landfill waste, leachate and landfill gas: A review. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, vol. 9, no. 1, p. 15–32, 20 Mar. 2015. DOI 10.1007/s11705-015-1501-y. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11705-015-1501-y>.

ORR, James C.; FABRY, Victoria J.; AUMONT, Olivier; BOPP, Laurent; DONEY, Scott C.; FEELY, Richard A.; GNANADESIKAN, Anand; GRUBER, Nicolas; ISHIDA, Akio; JOOS, Fortunat; KEY, Robert M.; LINDSAY, Keith; MAIER-REIMER, Ernst; MATEAR, Richard; MONFRAY, Patrick; MOUCHET, Anne; NAJJAR, Raymond G.; PLATTNER, Gian Kasper; RODGERS, Keith B.; ... YOOL, Andrew. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. **Nature**, vol. 437, no. 7059, p. 681–686, 2005. <https://doi.org/10.1038/nature04095>.

PAN, Hanping; GAO, Yuan; LI, Ning; ZHOU, Yang; LIN, Qintie; JIANG, Jin. Recent

advances in bicarbonate-activated hydrogen peroxide system for water treatment. **Chemical Engineering Journal**, vol. 408, 15 Mar. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127332>.

PARAB, Yogesh S.; PINGALE, Navnath D.; SHUKLA, Sanjeev R. Aminolytic depolymerization of poly (ethylene terephthalate) bottle waste by conventional and microwave irradiation heating. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 125, no. 2, p. 1103–1107, 15 Jul. 2012. DOI 10.1002/app.34855. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.34855>.

PATEL, Martin; VON THIENEN, Norbert; JOCHEM, Eberhard; WORRELL, Ernst. Recycling of plastics in Germany. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 29, no. 1–2, p. 65–90, May 2000. DOI 10.1016/S0921-3449(99)00058-0. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344999000580>.

PAVIA, Donald L.; LAMPAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. **Introdução à Espectroscopia**. [S. l.: s. n.], 2012. vol. 30, . <https://doi.org/10.1590/s0100-40422007000700048>.

PAYNE, Jack; JONES, Matthew D. The Chemical Recycling of Polyesters for a Circular Plastics Economy: Challenges and Emerging Opportunities. **ChemSusChem**, vol. 14, no. 19, p. 4041–4070, 5 Oct. 2021. <https://doi.org/10.1002/cssc.202100400>.

PAYNE, Jack; MCKEOWN, Paul; JONES, Matthew D. A circular economy approach to plastic waste. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 165, p. 170–181, Jul. 2019. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.014. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391019301727>.

PERRETTI, Adriana Rodrigues; ALBERGARIA-BARBOSA, Ana Cecília Rizzatti de; KERR, Rodrigo; CUNHA, Leticia Cotrim da. Ocean acidification studies and the uncertainties relevance on measurements of marine carbonate system properties. **Brazilian Journal of Oceanography**, vol. 66, no. 2, p. 234–242, Jun. 2018. DOI 10.1590/s1679-87592018000706602. Available at: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1679-87592018000200234&lng=en&tlng=en.

PHAN THI, Lan Anh; DO, Huu Tuan; LEE, Yu Chi; LO, Shang Lien. Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acids in aqueous carbonate solution with UV irradiation. **Chemical Engineering Journal**, vol. 221, p. 258–263, 1 Apr. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.084>.

PHYSICAL, The; BASIS, Science. **Climate Change 2007**. [S. l.: s. n.], 2007.

PLASTIVIDA - INSTITUTO SÓCIO-AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS. Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica de Plásticos no Brasil - IRMP. , p. 23, 2013. Available at: http://www.plastivida.org.br/2009/pdfs/IRmP/Apresentacao_IRMP_2012.pdf.

PRAGMA; ANCAT. Anuário da Reciclagem. 2021. .

PUIU, Mihaela; GALAON, Toma; BONDILĂ, Luiza; RĂDUCAN, Adina; OANCEA, Dumitru. Feed-back action of nitrite in the oxidation of nitrophenols by bicarbonate-activated peroxide system. **Applied Catalysis A: General**, vol. 516, p. 90–99, 25 Apr. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.02.021>.

QUESADA, Lucía; CALERO, Mónica; MARTÍN-LARA, María Ángeles; PÉREZ, Antonio; BLÁZQUEZ, Gabriel. Production of an Alternative Fuel by Pyrolysis of Plastic Wastes Mixtures. **Energy & Fuels**, vol. 34, no. 2, p. 1781–1790, 20 Feb. 2020. DOI 10.1021/acs.energyfuels.9b03350. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.9b03350>.

R.G. WILLIAMS, M.J. Follows. **Ocean Dynamics and the Carbon Cycle: Principles and Mechanisms**. 25(4). [S. l.]: Oceanography, 2011. <https://doi.org/https://doi.org/10.5670/oceanog.2012.111>.

RAGAERT, Kim; DELVA, Laurens; VAN GEEM, Kevin. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. **Waste Management**, vol. 69, p. 24–58, 1 Nov. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>.

RUSSELL, David A.M. Sustainable (food) packaging - an overview. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, vol. 31, no. 3, p. 396–401, 2014. <https://doi.org/10.1080/19440049.2013.856521>.

SAMPAIO, R.F; MANCINI, M.C. Estudos de revisão sistemática : um guia para síntese. **Revista Brasileira de Fisioterapia**, vol. 11, p. 83–89, 2007. .

SÁNCHEZ-POLO, Manuel; ABDEL DAIEM, Mahmoud M.; OCAMPO-PÉREZ, Raúl; RIVERA-UTRILLA, José; MOTA, Antonio J. Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by HO, SO₄⁻ and CO₃⁻/HCO₃ radicals in aqueous phase. **Science of The Total Environment**, vol. 463–464, p. 423–431, Oct. 2013. DOI 10.1016/j.scitotenv.2013.06.012. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969713006645>.

SARDON, Haritz; DOVE, Andrew P. Plastics recycling with a difference. **Science**, vol. 360, no. 6387, p. 380–381, 2018. <https://doi.org/10.1126/science.aat4997>.

SHAH, Dinen D.; ZHANG, Jingming; MAITY, Haripada; MALLELA, Krishna M.G. Effect of photo-degradation on the structure, stability, aggregation, and function of an IgG1 monoclonal antibody. **International Journal of Pharmaceutics**, vol. 547, no. 1–2, p. 438–449, Aug. 2018. DOI 10.1016/j.ijpharm.2018.06.007. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378517318303971>.

SHARMA, Jyoti; MISHRA, I.M.; KUMAR, Vineet. Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈(²⁻) oxidation systems. **Journal of Environmental Management**, vol. 156, p. 266–275, Jun. 2015. DOI 10.1016/j.jenvman.2015.03.048. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479715001851>.

SHARMA, Jyoti; MISHRA, I.M.; KUMAR, Vineet. Mechanistic study of photo-oxidation of Bisphenol-A (BPA) with hydrogen peroxide (H₂O₂) and sodium persulfate (SPS). **Journal of Environmental Management**, vol. 166, p. 12–22, Jan. 2016. DOI 10.1016/j.jenvman.2015.09.043. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479715302954>.

SHEN, Maocai; SONG, Biao; ZENG, Guangming; ZHANG, Yaxin; HUANG, Wei; WEN, Xiaofeng; TANG, Wangwang. Are biodegradable plastics a promising solution to solve the global plastic pollution? **Environmental Pollution**, vol. 263, 1 Aug. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114469>.

SINGH, Baljit; SHARMA, Nisha. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 93, no. 3, p. 561–584, Mar. 2008. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391007003539>.

SOLIS, Martyna; SILVEIRA, Semida. Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment. **Waste Management**, vol. 105, p. 128–138, 15 Mar. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.038>.

SONI, R. K.; DUTT, Krishna; JAIN, Anuj; SOAM, Shweta; SINGH, Swati. A novel route of synthesis, characterization of terephthalic dihydrazide from polyethylene terephthalate waste and its application in PVC compounding as plasticizer. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 113, no. 2, p. 1090–1096, 15 Jul. 2009. DOI 10.1002/app.29842. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.29842>.

SOROUDI, Azadeh; JAKUBOWICZ, Ignacy. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. **European Polymer Journal**, vol. 49, no. 10, p. 2839–2858, Oct. 2013. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2013.07.025. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305713003674>.

SOUZA MACHADO, Anderson Abel; KLOAS, Werner; ZARFL, Christiane; HEMPEL, Stefan; RILLIG, Matthias C. Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems. **Global Change Biology**, vol. 24, no. 4, p. 1405–1416, Apr. 2018. DOI 10.1111/gcb.14020. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/gcb.14020>.

SPYCHAJ, T. Chemical Recycling of PET: Methods and Products. **Handbook of Thermoplastic Polyesters**. [S. l.]: Wiley, 2002. p. 1252–1290. DOI 10.1002/3527601961.ch27. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527601961.ch27>.

TAWFIK, Magda E.; AHMED, Nivin M.; ESKANDER, Samir B. Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes based on sunlight and utilization of the end product [bis(2-hydroxyethylene) terephthalamide] as an ingredient in the anticorrosive paints for the protection of steel structures. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 120, no. 5, p. 2842–2855, 5 Jun. 2011. DOI 10.1002/app.33350. Available at:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.33350>.

THOMPSON, Richard C.; MOORE, Charles J.; SAAL, Frederick S.; SWAN, Shanna H. Plastics, the environment and human health: Current consensus and future trends. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, vol. 364, no. 1526, p. 2153–2166, 27 Jul. 2009. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0053>.

TIAN, Hezhong; GAO, Jiajia; LU, Long; ZHAO, Dan; CHENG, Ke; QIU, Peipei. Temporal trends and spatial variation characteristics of hazardous air pollutant emission inventory from municipal solid waste incineration in China. **Environmental Science and Technology**, vol. 46, no. 18, p. 10364–10371, 18 Sep. 2012. <https://doi.org/10.1021/es302343s>.

TOMAL, Wiktoria; ORTYL, Joanna. Water-Soluble Photoinitiators in Biomedical Applications. **Polymers**, vol. 12, no. 5, p. 1073, 7 May 2020. DOI 10.3390/polym12051073. Available at: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/5/1073>.

TULASHIE, Samuel Kofi; BOADU, Enoch Kofi; DAPAAH, Samuel. Plastic waste to fuel via pyrolysis: A key way to solving the severe plastic waste problem in Ghana. **Thermal Science and Engineering Progress**, vol. 11, p. 417–424, Jun. 2019. DOI 10.1016/j.tsep.2019.05.002. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2451904918305389>.

TURNER, Andrew; ARNOLD, Rob; WILLIAMS, Tracey. Weathering and persistence of plastic in the marine environment: Lessons from LEGO. **Environmental Pollution**, vol. 262, p. 114299, 2020. DOI 10.1016/j.envpol.2020.114299. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114299>.

TUTEN, Bryan T.; BLOESSER, Fabian R.; MARSHALL, David L.; MICHALEK, Lukas; SCHMITT, Christian W.; BLANKSBY, Stephen J.; BARNER-KOWOLLIK, Christopher. Polyselenoureas via Multicomponent Polymerizations Using Elemental Selenium as Monomer. **ACS Macro Letters**, vol. 7, no. 8, p. 898–903, 21 Aug. 2018. DOI 10.1021/acsmacrolett.8b00428. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmacrolett.8b00428>.

UMPIERRE, Alexandre P.; MACHADO, Fabricio. Glycerochemistry and glycerol valorization. **Revista Virtual de Química**, vol. 5, no. 1, p. 106–116, 2013. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130010>.

UNITED NATIONS. The state of plastics: World Environment Day Outlook 2018. **UN Environment Programme**, , p. 11, 2018. DOI 10.1093/oxfordhb/9780199238804.003.0031. Available at: https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/25513/state_plastics_WED.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

US CENSUS BUREAU. **Census Bureau Projects U.S. and World Populations on New Year's Day**. [S. l.: s. n.], 2019.

VAN DER SCHUUR, Martijn; NOORDOVER, Bart; GAYMANS, Reinoud J. Polyurethane elastomers with amide chain extenders of uniform length. **Polymer**, vol. 47, no. 4, p. 1091–1100, Feb. 2006. DOI 10.1016/j.polymer.2005.11.074. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003238610501726X>.

VARGA, László; SZIGETI, Jenő. Use of ozone in the dairy industry: A review. **International Journal of Dairy Technology**, vol. 69, no. 2, p. 157–168, May 2016. DOI 10.1111/1471-0307.12302. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/1471-0307.12302>.

VASHIST, Arti; KAUSHIK, Ajeet; ALEXIS, Kayla; DEV JAYANT, Rahul; SAGAR, Vidya; VASHIST, Atul; NAIR, Madhavan. Bioresponsive Injectable Hydrogels for On-demand Drug Release and Tissue Engineering. **Current Pharmaceutical Design**, vol. 23, no. 24, 27 Sep. 2017. DOI 10.2174/1381612823666170516144914. Available at: <http://www.eurekaselect.com/152459/article>.

VASILIU OPREA, C.; NEGULEANU, C.; SIMIONESCU, C. On the mechano-chemical destruction of polyethylene terephthalate by vibratory milling. **European Polymer Journal**, vol. 6, no. 2, p. 181–198, Feb. 1970. DOI 10.1016/0014-3057(70)90151-5. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0014305770901515>.

VERKUIJLEN, R. O.F.; VAN DONGEN, M. H.A.; STEVENS, A. A.E.; VAN GELDROP, J.;

BERNARDS, J. P.C. Surface modification of polycarbonate and polyethylene naphthalate foils by UV-ozone treatment and μ plasma printing. **Applied Surface Science**, vol. 290, p. 381–387, 30 Jan. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.089>.

VERMA, Rinku; VINODA, K.S.; PAPIREDDY, M.; GOWDA, A.N.S. Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review. **Procedia Environmental Sciences**, vol. 35, p. 701–708, 2016a. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.069>.

VERMA, Rinku; VINODA, K.S.; PAPIREDDY, M.; GOWDA, A.N.S. Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review. **Procedia Environmental Sciences**, vol. 35, p. 701–708, 2016b. DOI 10.1016/j.proenv.2016.07.069. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S187802961630158X>.

WAGNER, Martin; LAMBERT, Scott (Eds.). **Freshwater Microplastics**. Cham: Springer International Publishing, 2018. vol. 58, (The Handbook of Environmental Chemistry). DOI 10.1007/978-3-319-61615-5. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-61615-5>.

WANG, Chao; ZHAO, Longfeng; LIM, Ming K; CHEN, Wei-Qiang; SUTHERLAND, John W. Structure of the global plastic waste trade network and the impact of China's import Ban. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 153, p. 104591, Feb. 2020. DOI 10.1016/j.resconrec.2019.104591. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344919304975>.

WANG, Yufei; RODDICK, Felicity A.; FAN, Linhua. Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon. **Chemosphere**, vol. 185, p. 297–308, 2017. DOI 10.1016/j.chemosphere.2017.06.122. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.122>.

WANNINKHOF, Rik; BARBERO, Leticia; BYRNE, Robert; CAI, Wei Jun; HUANG, Wei Jen; ZHANG, Jia Zhong; BARINGER, Molly; LANGDON, Chris. Ocean acidification along the Gulf Coast and East Coast of the USA. **Continental Shelf Research**, vol. 98, p. 54–71, 2015. DOI 10.1016/j.csr.2015.02.008. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2015.02.008>.

WARDLE, Brian. **Principles and Applications of Photochemistry**. [S. l.: s. n.], 1989. vol. 36, . <https://doi.org/10.1080/09500348914551321>.

WICKETT, K; CALDIERA. Anthropogenic carbon and ocean pH. **Nature**, vol. 425, no. September, p. 365, 2003. .

WIT, Wijnand De; HAMILTON, Adam; SCHEER, Rafaella; STAKES, Thomas; ALLAN, Simon. **POR SOLUCIONAR A POLUIÇÃO PLÁSTICA: TRANSPARÊNCIA E RESPONSABILIZAÇÃO ATENÇÃO: Os plásticos estão poluindo a natureza , colocando em risco a vida naturais . Está entrando na comida que**. [S. l.: s. n.], 2019. Available at: https://jornalismosocioambiental.files.wordpress.com/2019/03/plastic_report_02-2019.pdf.

WORCH, Joshua C.; DOVE, Andrew P. 100th Anniversary of Macromolecular Science Viewpoint: Toward Catalytic Chemical Recycling of Waste (and Future) Plastics. **ACS Macro Letters**, , p. 1494–1506, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00582>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Microplastics in drinking-water**. [S. l.: s. n.], 2019. vol. , قفثق ث .

XU, Aihua; LI, Xiaoxia; XIONG, Hui; YIN, Guochuan. Efficient degradation of organic pollutants in aqueous solution with bicarbonate-activated hydrogen peroxide. **Chemosphere**, vol. 82, no. 8, p. 1190–1195, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.066>.

XUE, Yixian; BAI, Li; CHI, Mingshu; XU, Xiuling; TAI, Lingyu; CHEN, Zhao; YU, Kecheng; LIU, Zhi. Co-hydrothermal carbonization of lignocellulose biomass and polyvinyl chloride: The migration and transformation of chlorine. **Chemical Engineering Journal**, vol. 446, p. 137155, Oct. 2022. DOI 10.1016/j.cej.2022.137155. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894722026456>.

YASAR, Abdullah; AHMAD, Nasir; LATIF, Hummaira; AMANAT ALI KHAN, Aamir. Pathogen Re-Growth in UASB Effluent Disinfected By UV, O₃, H₂O₂, and Advanced Oxidation Processes. **Ozone: Science & Engineering**, vol. 29, no. 6, p. 485–492, 26

Nov. 2007. DOI 10.1080/01919510701617710. Available at:
<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919510701617710>.

YEO, Woon-Seok; MRKSICH, Milan. Electroactive Self-Assembled Monolayers that Permit Orthogonal Control over the Adhesion of Cells to Patterned Substrates. **Langmuir**, vol. 22, no. 25, p. 10816–10820, 1 Dec. 2006. DOI 10.1021/la061212y. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la061212y>.

ZEEBE, R. E.; WOLF-GLADROW, D. CO₂ in seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. **Elsevier oceanography series**, vol. 65, p. 1–341, 2001. .

ZHANG, Xiaohui; LIU, Minghuan; KANG, Zewen; WANG, Bingqing; WANG, Bo; JIANG, Fuyi; WANG, Xiansong; YANG, Da Peng; LUQUE, Rafael. NIR-triggered photocatalytic/photothermal/photodynamic water remediation using eggshell-derived CaCO₃/CuS nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, vol. 388, 15 May 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124304>.

ZHANG, Yayun; DUAN, Dengle; LEI, Hanwu; VILLOTA, Elmar; RUAN, Roger. Jet fuel production from waste plastics via catalytic pyrolysis with activated carbons. **Applied Energy**, vol. 251, p. 113337, Oct. 2019. DOI 10.1016/j.apenergy.2019.113337. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261919310116>.

ZHANG, Yutao; JI, Guozhao; CHEN, Chuanshuai; WANG, Yinxiang; WANG, Weijian; LI, Aimin. Liquid oils produced from pyrolysis of plastic wastes with heat carrier in rotary kiln. **Fuel Processing Technology**, vol. 206, p. 106455, Sep. 2020. DOI 10.1016/j.fuproc.2020.106455. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382020301508>.

ZHOU, Li; SONG, Wei; CHEN, Zhuqi; YIN, Guochuan. Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst. **Environmental Science and Technology**, vol. 47, no. 8, p. 3833–3839, 16 Apr. 2013. <https://doi.org/10.1021/es400101f>.

ZHOU, Yujie; CHEN, Chunyan; GUO, Kaiheng; WU, Zihao; WANG, Liping; HUA, Zhechao; FANG, Jingyun. Kinetics and pathways of the degradation of PPCPs by

carbonate radicals in advanced oxidation processes. **Water Research**, vol. 185, 15 Oct. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116231>.

7. ANEXOS

Anexo 1. Tabelas contendo os artigos selecionados para revisão bibliográfica

Tabela 1. Artigos selecionados para a escrita referente ao Sistema de Reciclagem atual.

Título	Ano
The effect of PP contamination in recycled high-density polyethylene (rPE-HD) from post-consumer bottle	2020
Why is there plastic packaging in the natural environment? Understanding the roots of our individual plastic waste management behaviours	2020
Plastic contamination of the food chain: A threat to human health?	2018
Recycling of plastic waste: Presence of phthalates in plastics from households and industry	2016

It's the product not the polymer: Rethinking plastic pollution	2020
Solutions to plastic pollution	2020
Plastic pollution in the marine environment	2020
Are biodegradable plastics a promising solution to solve the global plastic pollution?	2020
Characteristics of Plastic Pollution in the Environment: A Review	2020
Science-Based Solutions to Plastic Pollution	2020
The Issue of Plastic and Microplastic Pollution in Soil	2019
Taking control of persistent solid waste pollution	2019
Oceans of plastic: A research agenda to propel policy development	2018
Biodegradable Plastic Blends Create New Possibilities for End-of-Life Management of Plastics but They Are Not a Panacea for Plastic Pollution	2018

Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review*	2018
Plastic contamination of the food chain: A threat to human health?	2018
Integrated Plastic Waste Management: Environmental and Improved Health Approaches	2016
Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review	2016
Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds emitted from different plastic solid waste recycling workshops	2015
Plastics in aquatic ecosystems: presence, transport and effects	2020
A methodological approach of the current literature on microplastic contamination in terrestrial environments: Current knowledge and baseline considerations	2020

Plastic waste from recycling centres: Characterisation and evaluation of plastic recyclability	2019
THE STORY OF PLASTIC POLLUTION	2020
Characteristics of Plastic Pollution in the Environment: A Review	2020
Microplastic contamination in soil environment - a review	2020
Plastic waste from recycling centres: Characterisation and evaluation of plastic recyclability	2019
The Influence of the Plastic Bags on the Environment	2018
Occurrence, sources, human health impacts and mitigation of microplastic pollution	2018
Thermal degradation kinetics of real-life reclaimed plastic solid waste (PSW) from an active landfill site: The mining of an unsanitary arid landfill	2021

A technical review of bioenergy and resource recovery from municipal solid waste	2021
Life cycle assessment of municipal waste management options	2021
A planning model for using municipal solid waste management technologies- considering Energy, Economic, and Environmental Impacts in Tehran-Iran	2021
Sustainable design modifications municipal solid waste management network and better optimization for risk reduction analyses	2020
Characteristics of Plastic Waste Processing in the Modern Recycling Plant Operating in Poland	2021
Municipal solid waste generation, composition, and management: the global scenario	2020
Assessment of reuse, recycle, and recoverable potential of solid waste	2018

Recycling of Polymers: A Review	2014
The Importance of Recycling in Solid Waste Management	2012
COVID pollution: impact of COVID-19 pandemic on global plastic waste footprint	2021
End-of-life and waste management of disposable beverage cups	2020
The plastic waste problem in Malaysia: management, recycling and disposal of local and global plastic waste	2021
Marine Waste—Sources, Fate, Risks, Challenges and Research Needs	2021
The long-term legacy of plastic mass production	2020
Challenges, opportunities, and innovations for effective solid waste management during and post COVID-19 pandemic	2020

Why is there plastic packaging in the natural environment? Understanding the roots of our individual plastic waste management behaviours	2020
A review of municipal solid waste in China: characteristics, compositions, influential factors and treatment technologies	2020
Recycling of European plastic is a pathway for plastic debris in the ocean	2020
Impact of COVID-19 pandemic on waste management	2020
Plastics and microplastics, effects on marine coastal areas: a review	2020
Plastics: friends or foes? The circularity and plastic waste footprint	2020
New Policy Framework with Plastic Waste Control Plan for Effective Plastic Waste Management	2020
The world's growing municipal solid waste: 2 Trends and impacts	2020

Conceptualizing reverse logistics to plastics recycling system	2019
Plastic Debris in the Marine Environment: History and Future Challenges	2020
Strategy development in the framework of waste management	2020
Plastic waste management: a comprehensive analysis of the current status to set up an after-use plastic strategy in Emilia-Romagna Region (Italy)	2020
Plastic waste as a challenge for sustainable development and circularity in the European Union	2020
An overview of the challenges and trade-offs in closing the loop of postconsumer plastic waste (PCPW): Focus on recycling	2019
Developing a Plastic Waste Management Program: From River Basins to Urban Beaches (Case Study)	2020

Polymer market - production, consumption, waste management	2019
Novel trends in plastic waste management	2019
Environmental life cycle cost assessment: Recycling of hard plastic waste collected at Danish recycling centres	2019
Plastic waste as a global challenge: are biodegradable plastics the answer to the plastic waste problem?	2019
Future scenarios of global plastic waste generation and disposal	2019
Plastic waste as a significant threat to environment – a systematic literature review	2018
Waste management, informal recycling, environmental pollution and public health	2017
Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications	2017

Drivers to Sustainable Plastic Solid Waste Recycling: A Review	2017
Solid waste management system for small island developing states	2021
SOLID WASTE MANAGEMENT IN BRAZIL PARADOXES AND SOLUTIONS	2020
Challenges in municipal solid waste management: A Key	2020
Solid waste management: Scope and the challenge of sustainability	2019
Municipal solid waste in Brazil: A review	2017
Are we underestimating the sources of microplastic pollution in terrestrial environment?	2020
Health impacts of environmental contamination of micro- and nanoplastics: a review	2020
Microplastics in the Ocean	2015

A critical review on marine litter in the Adriatic Sea: Focus on plastic pollution	2021
Recent developments in recycling of polystyrene based plastics	2018
Incineration and recycling for MSW treatment: Case study of Campinas, Brazil	2017
Health impacts of environmental contamination of micro- and nanoplastics: a review	2020
Recycling Plastics from Municipal Solid Waste	2019
Microplastics as contaminants in the marine environment: A review	2011
Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects	2016

Tabela 2. Artigos selecionados para a escrita referente a reciclagem química

Título	Ano
Current options for characterizing, sorting, and recycling polymeric waste	2020
Tertiary recycling of plastics waste: an analysis of feedstock, chemical and biological degradation methods	2020
Production of low-density poly-ethylene (LDPE) from chemical recycling of plastic waste: Process analysis	2020
Biotechnological upcycling of plastic waste and other non-conventional feedstocks in a circular economy	2019
The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions	2021
Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste	2020

Production of low-density poly-ethylene (LDPE) from chemical recycling of plastic waste: Process analysis	2020
Review on plastic wastes in marine environment – Biodegradation and biotechnological solutions	2019
Novel trends in plastic waste management	2019
Eliminating Plastic Pollution: How a Voluntary Contribution From Industry Will Drive the Circular Plastics Economy	2019
Progresses in Polystyrene Biodegradation and Prospects for Solutions to Plastic Waste Pollution	2018
Microplastics pollution and reduction strategies	2017
Microbial degradation of plastic: a review	2015
Chemical recycling of waste Poly Vinyl Chloride (PVC) by the liquid-phase treatment	2021

Hydrothermal decomposition of polyethylene waste to hydrocarbons rich oil	2020
Current technologies for plastic waste treatment: A review	2021
Reviewing the thermo-chemical recycling of waste polyurethane foam	2021
Recycling of high impact polystyrene and low-density polyethylene plastic wastes in lightweight based concrete for sustainable construction	2020
Chemical recycling of plastic waste: Bitumen, solvents, and polystyrene from pyrolysis oil	2020
Polymer packaging waste recycling: study of the pyrolysis of two blends via TGA	2020
Highly Efficient Solid-State Hydrolysis of Waste Polyethylene Terephthalate by Mechanochemical Milling and Vapor-Assisted Aging	2020
Pathways of Chemical Recycling of Polyvinyl Chloride: Part 1	2020

Gasification feasibility of polyethylene, polypropylene, polystyrene waste and their mixture: Experimental studies and modeling	2020
Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment	2020
Life-Cycle Assessment of Recycling Postconsumer High-Density Polyethylene and Polyethylene Terephthalate	2020
Mechanical–Chemical Recycling of Low-Density Polyethylene Waste with Polypropylene	2019
Chemical recycling of polyesters	2019
Modelling the chemical recycling of crosslinked poly (methyl methacrylate): Kinetics of depolymerisation	2019

A real case study of mechanical recycling as an alternative for managing of polyethylene plastic film presented in mixed municipal solid waste	2018
Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste	2017
Olefins and Ethanol from Polyolefins: Analysis of Potential Chemical Recycling of Poly(ethylene) Mexican Case	2016
Quantitative analyses of products from chemical recycling of polylactide (PLA) by alcoholysis with various alcohols and their applications as healable lactide-based polyurethanes	2021
Chemolytic depolymerisation of PET: a review	2021
Ultrafast microwave assisted recycling of PET to a family of functional precursors and materials	2021

Life cycle environmental impacts of chemical recycling via pyrolysis of mixed plastic waste in comparison with mechanical recycling and energy recovery	2021
The Chemical Recycling of Polyesters for a Circular Plastics Economy: Challenges and Emerging Opportunities	2021
Developments in the life cycle assessment of chemical recycling of plastic waste e A review	2021
Catalytic methods for chemical recycling or upcycling of commercial polymers	2021
Organocatalyzed closed-loop chemical recycling of thermo-compressed films of poly(ethylene furanoate)	2021
Using a natural chlorite as catalyst in chemical recycling of waste plastics: Hydrolytic depolymerization of poly-[bisphenol A carbonate] promoted by clinocllore	2020

100th Anniversary of Macromolecular Science Viewpoint: Toward Catalytic Chemical Recycling of Waste (and Future) Plastics	2020
Life Cycle Assessment of Recycling High-Density Polyethylene Plastic Waste	2021
Concepts and Sustainability Assessment of the Circular Carbon Economy: Chemical Recycling for Olefin Production	2020
Fast chemical recycling of carbon fiber reinforced plastic at ambient pressure using an aqueous solvent accelerated by a surfactant	2020
: The Use of Heterogeneous Catalysis in the Chemical Valorization of Plastic Waste	2020
Catalytic chemical recycling of biodegradable polyesters	2020
Towards closed-loop recycling of multilayer and coloured PET plastic waste by alkaline hydrolysis	2020

Ring opening polymerization of macrocyclic oligoesters derived from renewable resources	2020
Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste	2020
Chemical recycling to monomer for an ideal, circular polymer economy	2020
Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review	2019
Recyclability of four types of plastics exposed to UV irradiation in a marine environment	2018
Recent Advances in Polymer Recycling: A Short Review	2017
Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends	2009
Reconsidering plastics recycling and bio-plastics	2021

Waste to Wealth: Chemical Recycling and Chemical Upcycling of Waste Plastics for a Great Future	2021
Recycling of plastic waste into fuel by pyrolysis - a review	2020
New methodologies for the detection, identification, and quantification of microplastics and their environmental degradation by-products	2021
Critical Stress of High-Density Polyethylene During Stress and Photo-Oxidative Aging	2015
Advanced non-invasive fluorescence spectroscopy and imaging for mapping photo-oxidative degradation in acrylonitrilebutadiene styrene: A study of model samples and of an object from the 1960s	2014
Mechanistic implications of plastic degradation	2007
Accelerated Degradation of Polymers	2000

DEGRADATION OF POLYMER BLENDS: A BRIEF REVIEW	2017
The effect of comonomer concentration and distribution on the photo-oxidative degradation of linear low density polyethylene films	2017
: Profluorescent nitroxide sensors for monitoring photo-induced degradation in polymer films	2016
Shear and elongational rheology of photo-oxidative degraded HDPE and LLDPE	2017
PhotoOxidative Degradation of Poly3hydroxybutyrate and Polyethylene Based Films	2015
Experimental study of polyvinyl alcohol degradation in aqueous solution by UV/H ₂ O ₂ process	2014
Photo-oxidative degradation of poly(p-dioxanone) under ultraviolet light source	2012
Thermal conversion of polystyrene plastic waste to liquid fuel via ethanolysis	2020

Thermal Pyrolysis of LDPE and LLDPE Films in Post-Consumer Packaging	2020
Effect of ozone exposure on thermal and structural properties of polylactide based composites	2016
Photo-Induced Depolymerisation: A Short Review of Current Status	2019
Structures and Properties of Waste Silicone Cross-Linked Polyethylene De-Cross-linked Selectively by Solid-State Shear Mechanochemical Technology	2018
Mechanochemical Degradation of Amorphous Polymers with BallMill Grinding: Influence of the Glass Transition Temperature	2020
Flash catalytic pyrolysis of polyethylene over (alumino)silicate materials	2020
Experimental Study of Thermal and Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste Components	2018

Thermo-catalytic degradation of diferent plastics to drop in liquid fuel using calcium bentonite catalyst	2018
Combined Chemical Activation and Fenton Degradation to Convert Waste Polyethylene into High-Value Fine Chemicals	2016
Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: A Review	2016
Enhanced Bioavailability and Microbial Biodegradation of Polystyrene in an Enrichment Derived from the Gut Microbiome of <i>Tenebrio molitor</i> (Mealworm Larvae)	2021
Potential for and Distribution of Enzymatic Biodegradation of Polystyrene by Environmental Microorganisms	2021
Degradation of plastic waste using stimulated and naturally occurring microbial strains	2021
Biodegradation of the plastics PLA and PET in cultivated soil with the participation of microorganisms and plants	2020

Biodegradation of polyethylene: a brief review	2020
Biodegradation of plastics in soil: The effect of temperature	2019
Degradation of conventional plastic wastes in the environment: A review on current status of knowledge and future perspectives of disposal	2021
Ultraviolet light accelerates the degradation of polyethylene plastics	2021
Structural characterization of LDPE films to analyse the impact of heavy metals and effect of UV pre-treatment on polymer degradation	2021
Chemical recycling of plastic waste: Bitumen, solvents, and polystyrene from pyrolysis oil	2020
Recycling of Polymers: A Review	2014

Tabela 3. Artigos selecionados para a escrita referente ao Sistema carbonato

Título	Ano
Monitoring polymer degradation under different conditions in the marine environment	2019
Recent advances in bicarbonate-activated hydrogen peroxide system for water treatment	2020
Purification of dye wastewater using bicarbonate activated hydrogen peroxide: Reaction process and mechanisms	2020
Ultrasonic-assisted citrus pectin modification in the bicarbonate-activated hydrogen peroxide system: Chemical and microstructural analysis	2019
Carbonate-activated hydrogen peroxide oxidation process for azo dye decolorization: Process, kinetics, and mechanisms	2018

Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment	2016
Synergistic degradation of phenols by bimetallic CuO–Co ₃ O ₄ @ γ -Al ₂ O ₃ catalyst in H ₂ O ₂ /HCO ₃ ⁻ system	2016
Feed-back action of nitrite in the oxidation of nitrophenols by bicarbonate-activated peroxide system	2016
Bimetallic synergistic degradation of chlorophenols by CuCoOx–LDH catalyst in bicarbonate-activated hydrogen peroxide system	2016
Fast degradation of Acid Orange II by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a magnetic S-modified CoFe ₂ O ₄ catalyst	2015
Degradation of Organic Pollutants in Wastewater by BicarbonateActivated Hydrogen Peroxide with a Supported Cobalt Catalyst	2013

Efficient degradation of organic pollutants in aqueous solution with bicarbonate-activated hydrogen peroxide	2011
Kinetics and pathways of the degradation of PPCPs by carbonate radicals in advanced oxidation processes	2020
Comparison of UV/H ₂ O ₂ , UV/PMS, and UV/PDS in Destruction of Different Reactivity Compounds and Formation of Bromate and Chlorate	2020
Degradation and Transformation of Bisphenol A in UV/Sodium 2 Percarbonate: Dual Role of Carbonate Radical Anion	2019
Toward a microscopic model of light absorbing dissolved organic compounds in aqueous environments: theoretical and experimental study	2021
Shedding Light on Photosensitized Reactions within Marine Relevant Organic Thin Films	2019

Photochemistry of marine and fresh waters: A role for copper–dissolved organic matter ligands	2014
Effect of nitrate, carbonate/bicarbonate, humic acid, and H ₂ O ₂ on the kinetics and degradation mechanism of Bisphenol-A during UV photolysis	2018
Disinfection of secondary effluents by O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ and UV/H ₂ O ₂ : Influence of carbonate, nitrate, industrial contaminants and regrowth	2017
Preparation of Silver Carbonate and its Application as Visible Light-driven Photocatalyst Without Sacrificial Reagent	2015
Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acids in aqueous carbonate solution with UV irradiation	2013