

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Joana Bratz Lourenço

**POLÍMEROS EM RESÍDUOS DE SERVIÇO DE SAÚDE:
IDENTIFICAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS
CINÉTICOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA**

**Santa Maria, RS
2020**

Joana Bratz Lourenço

**POLÍMEROS EM RESÍDUOS DE SERVIÇO DE SAÚDE: IDENTIFICAÇÃO E
DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE DEGRADAÇÃO
TÉRMICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutora em Engenharia Química**.

Orientadora: Profa. Dra. Nina Paula Gonçalves Salau
Coorientador: Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol

Santa Maria, RS
2020

Lourenço, Joana Bratz
POLÍMEROS EM RESÍDUOS DE SERVIÇO DE SAÚDE:
IDENTIFICAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE
DEGRADAÇÃO TÉRMICA / Joana Bratz Lourenço.- 2020.
145 p.; 30 cm

Orientadora: Nina Paula Gonçalves Salau
Coorientador: Daniel Assumpção Bertuol
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2020

1. Resíduo de Serviço de Saúde 2. Hospital 3. Polímeros
4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de
Fourier 5. Análise Termogravimétrica I. Salau, Nina
Paula Gonçalves II. Bertuol, Daniel Assumpção III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, JOANA BRATZ LOURENÇO, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Joana Bratz Lourenço

POLÍMEROS EM RESÍDUOS DE SERVIÇO DE SAÚDE: IDENTIFICAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutora em Engenharia Química**.

Aprovado em 29 de setembro de 2020:



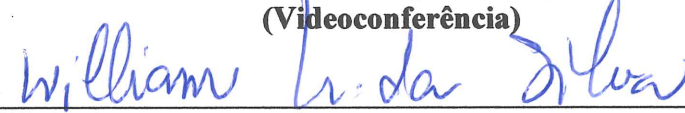
Nina Paula Gonçalves Salau, Dra. (UFSM)
(Presidente/ Orientadora)



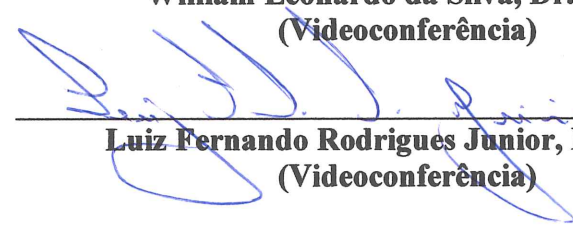
Eduardo Hiromitsu Tanabe, Dr. (UFSM)
(Videoconferência)



Poliana Pollizello Lopes, Dra. (UFSM)
(Videoconferência)



William Leonardo da Silva, Dr. (UFN)
(Videoconferência)



Luiz Fernando Rodrigues Junior, Dr. (UFN)
(Videoconferência)

Santa Maria, RS
2020

AGRADECIMENTOS

À minha família, pela compreensão e apoio durante todo o período de estudo ao longo destes anos.

Ao meu marido, Eduardo Alves Oliveira, por todo amor, tornando o desenvolvimento desse trabalho mais leve.

À minha orientadora Profa. Dra. Nina Paula Gonçalves Salau pela exigência, sempre acompanhada de apoio, que fez com que eu desenvolvesse esse trabalho de uma forma que as vezes nem eu acreditava que conseguiria.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol, pela colaboração nas escolhas dos melhores caminhos para esta tese.

A professora Poliana Pollizello Lopes, por toda a contribuição ao longo deste estudo, principalmente para a definição das técnicas de caracterização adotadas para os polímeros analisados.

Ao William Leonardo da Silva, amigo, colega de trabalho e agora banca do meu doutorado, há tantos anos presente na minha vida, sempre disposto a me auxiliar no que eu precisasse.

A todos os professores da banca, pelas excelentes contribuições para a melhoria deste trabalho.

Ao meu colega de laboratório e amigo, Daliomar Lourenço de Oliveira Júnior, sempre disposto a ajudar e conversar, tornando as idas ao laboratório sempre agradáveis.

Aos profissionais do Hospital Universitário de Santa Maria, imprescindíveis para esta pesquisa, principalmente Thiana Sebben Pasa, Gerson Jacobi, Clara Maria Trevisan, João Batista de Vasconcellos, Gustavo Luiz Paraginski e Nadir Antônio Tonial.

A Carlos Benetti, do Colégio Técnico Industrial da UFSM, por me auxiliar a desenhar e construir um reator em escala de bancada, que será utilizado em trabalhos futuros.

A todos os técnicos e funcionários do departamento de Engenharia Química da UFSM, em especial às técnicas Mariana Bassaco e Margiani de Paula Fortes, por serem sempre prestativas para a realização das análises e por ajudarem tanto nas interpretações dos resultados apresentados nesta tese.

RESUMO

POLÍMEROS EM RESÍDUOS DE SERVIÇO DE SAÚDE: IDENTIFICAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

AUTORA: JOANA BRATZ LOURENÇO

ORIENTADORA: NINA PAULA GONÇALVES SALAU

COORIENTADOR: DANIEL ASSUMPCÃO BERTUOL

Este trabalho apresenta a gestão do Resíduo do Serviço de Saúde (RSS) e uma abordagem para avaliar e identificar polímeros em uma Unidade de Cirurgia Geral – Serviço de Internação (UCG), do Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM), Brasil. Foram selecionados para o estudo dispositivos médicos descartados como resíduos do Grupo A (infectante) e Grupo E (perfurocortante), contendo polímeros em sua composição, com mais de 1000 unidades consumidas para o período de um ano. A partir dos dados analisados, 3,14 ton (98,79%) correspondem a polímeros (63,06% termoplásticos ou fibras e 35,73% elastômeros) e 0,03 ton (1,21%) corresponde a metais. A abordagem proposta foi constituída de quatro passos: 1) Coleta de dados dos equipamentos de uso médico consumidos para ser categorizados em seus Grupos de resíduo (A e E); 2) Identificação da composição dos polímeros utilizando informações disponibilizadas pelos fornecedores; 3) Caracterização dos grupos funcionais dos polímeros por meio de Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (*FTIR*) e 4) Determinação da temperatura de fusão a partir de Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC*). Os principais polímeros identificados foram o polipropileno (80,88%), polietileno de alta densidade (5,28%), poliestireno (4,51%), e celulose (3,58%), de um total de 11 diferentes polímeros. A *FTIR* foi a principal técnica analítica utilizada para a identificação da composição dos polímeros (28,12%). Uma amostra representativa dos quatro principais polímeros identificados e uma amostra contendo uma média ponderada de sua composição, foram submetidos à Análise Termogravimétrica (*TGA*), a uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, para obtenção de dados experimentais para a determinação dos parâmetros cinéticos de degradação térmica, energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A), considerando os modelos de reação de primeira ordem, $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ e de Šesták–Berggren $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m$, sendo α a conversão e m e n valores arbitrários. Uma estimação de parâmetros não-linear, com o algoritmo simplex de Nelder-Mead, utilizando a função *fminseacrh* do software MatLab® foi proposta. O método isoconversional de Friedman foi aplicado para a obtenção das estimativas iniciais dos parâmetros cinéticos não encontrados na literatura. Para a análise estatística, foram utilizados o coeficiente de determinação (R^2), o coeficiente de determinação ajustado (R_{adj}^2), a soma dos erros absolutos (*SAE*) e o critério de informação de Akaike (*AIC*), sendo R_{adj}^2 e o *AIC* as melhores métricas estatísticas, pois consideram o número de parâmetros do modelo. O modelo de reação de Šesták–Berggren apresentou os melhores resultados, considerando a análise estatística e o ajuste aos dados experimentais. A metodologia proposta utiliza um menor conjunto de dados que os métodos isoconversionais, sendo uma forma eficiente para a determinação dos parâmetros cinéticos de degradação térmica.

Palavras-chave: Resíduo de Serviço de Saúde; Hospital; Polímeros, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (*FTIR*); Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC*); Análise Termogravimétrica (*TGA*); Estimação de parâmetros cinéticos; Análise estatística

ABSTRACT

POLYMERS IN THE HEALTH CARE WASTE: IDENTIFICATION AND DETERMINATION OF THE KINETIC PARAMETER OF THERMAL DEGRADATION

AUTHOR: JOANA BRATZ LOURENÇO
ADVISOR: NINA PAULA GONÇALVES SALAU
CO - ADVISOR: DANIEL ASSUMPÇÃO BERTUOL

This work presents the health-care waste (*HCW*) management and an approach to assess and identify polymers in a General Surgery Unit - Internment Service (GSU) of the Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM), Brazil. For this study, medical devices discarded either as Group A (infecting) or as Group E (scarifying), containing polymer in their composition and with a consumption larger than 1000 units per year, were selected. From the analyzed material, 3.14 ton (98.79%) correspond to polymers (63.06% plastics or fibers and 35.73% elastomers), and 0.03 ton (1.21%) corresponds to metals. The proposed approach was composed of 4 steps: 1) Collecting data about consumed medical devices to be categorized into the residues Groups (A and E); 2) Identifying the polymeric composition with information provided by suppliers; 3) Characterizing the polymer functional groups by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (*FTIR*) and 4) Determining the polymer melting point by Differential Scanning Calorimetry (*DSC*). The main polymers identified were polypropylene (80.88 %), high-density polyethylene (5.28 %), polystyrene (4.51 %), and cellulose (3.58 %), from a total of 11 different polymers. The *FTIR* was the main analytical technique used to identify the polymer composition (28.12%). A representative sample of the four main polymers identified and a sample containing a weighted composition of these were subjected to a Thermal Gravimetric Analysis (*TGA*), at a heating rate of 20 °C min⁻¹, to obtain the experimental data set to determine the kinetic parameters of thermal degradation, the activation energy (E_a) and the pre-exponential factor (A), considering the reaction model of first order, $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ and Šesták–Berggren $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m$, been α the conversion, and m e n arbitrary values. A non-linear parameter estimation considering the Nelder-Mead simplex algorithm, using the MatLab® built-in function *fminseacrh* was proposed. The Friedman isoconversional method was applied to obtain the initial guess of the kinetic parameters not found in literature. To the statistical analysis were considered the determination coefficient (R^2), the adjusted determination coefficient (R_{adj}^2), the sum of absolute errors (*SAE*), and the information criterium of Akaike (*AIC*), been the R_{adj}^2 and the *AIC* the best statistic metrics as they consider the number of parameters in the model. The Šesták–Berggren reaction model presented the best results, considering the statistical analysis and the fit to the experimental data. The proposed methodology uses a smaller data set than the isoconversional methods, being an efficient way to determine the kinetic parameters of thermal degradation, proving its validity for all studied samples and all statistical metrics.

Keywords: Health-Care Waste; Hospital; Polymers; Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (*FTIR*); Differential Scanning Calorimetry (*DSC*); Thermogravimetric Analysis; Parameter estimation; Statistical analysis.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 1 - Análise termogravimétrica de uma amostra de polietileno de alta densidade (PEAD).	32
Figura 2 - Curva típica de uma análise de <i>DSC</i>	33
Figura 3 - Esquema de um espectrômetro <i>FTIR</i>	35
Figura 4 - Esquema dos modos vibracionais de uma molécula do tipo AX_2 , onde A é a esfera cinza e X a branca: (a) deformação axial simétrica, (b) deformação axial assimétrica, (c) deformação angular simétrica no plano, (d) deformação angular simétrica no plano, tipo tesoura, (e) deformação angular simétrica fora do plano, tipo balanço, (f) deformação angular simétrica fora do plano, tipo meneio e (g) deformação angular assimétrica no plano, tipo torcedura.	36
Figura 5 - Aplicação do método de Friedman para a celulose, considerando diversos valores de conversão e modelo de reação de primeira ordem	45
Figura 6 – Reator desenvolvido para simular pirólise em escala de bancada.	127

Capítulo 3.1

Figure 1 - A sequence of steps for health-care waste (HCW) management based on Brazilian legislation applied in hospitals ^[5,6]	55
Figure 2 - The proposed methodology to assess and identify polymers in the health-care waste (HCW) in a General Surgery Unit - Internment Service (GSU) of a Brazilian university hospital.	57
Figure 3 - Example of medical devices disassembly conforming to its material composition. (a) Sample 10 is the medical device before the disassembling and (b) after. After separation, each item is weighted to determine the mass composition of metal, elastomers and plastics.	61
Figure 4 - Examples of FTIR spectra produced from the polymer identified at GSU: (a) PP, (b) PE, (c) PS, (d) ABS (e) PET and (f) PU ¹	62
Figure 5 - DSC curves of samples 18 and 30, classified as PE.	64

Capítulo 3.2

Figure 1 - Thermal degradation curves of (a) PP, (b) HDPE and (c) PS at the heating rate of $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and the dynamic thermal degradation curves of (d) the cellulose and (e) the polymer mixture at the heating rates of $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$	101
Figure 2 - FTIR spectra obtained from the (a) cellulose and the (b) mixture.	103
Figure 3 - Friedman graphs for (a) the cellulose and (b) the mixture for the conversion in the range from 5% to 95%.	105
Figure 4 - Estimated values for the E_a using the Friedman isoconversional method to (a) the cellulose and (b) the mixture.....	106
Figure 5 - Experimental data and estimated values of conversion using Friedman isoconversional method (FR) to the (a) cellulose, and the (b) mixture at the heating rate of $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$	107
Figure 6 - Experimental data and estimated values of conversion using F1 and SB reaction models to the (a) PP, (b) HDPE, (c) PS, (d) the cellulose, and (d) the mixture at the heating rate of $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$	111

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 1 - Exemplos de modelos cinéticos de estado sólido.....	40
Tabela 2 - Revisão da literatura sobre os modelos de degradação térmica, parâmetros cinéticos e métodos aplicados para a estimação de parâmetros cinéticos	42
Tabela 3 - Métodos encontrados na literatura para a predição de parâmetros cinéticos	43
Tabela 4 - Dados de geração de resíduos do Grupo A e E pelo HUSM e UCG	126

Capítulo 3.1

Table 1 - Medical devices evaluated from August 1st, 2018 to July 31st, 2019 in the GSU and the materials composition determined using the methodology proposed.....	60
--	----

Capítulo 3.2

Table 1 - Examples of solid-state kinetics models [9,20,36].....	94
Table 2 - Literature review about the degradation model, kinetic parameters and methods applied to parameters estimation	95
Table 3 - HCW polymers determined according to our previous work [32].....	99
Table 4 - <i>Onset</i> (T_o), <i>endset</i> (T_e) and maximum degradation rate temperature (T_m) for the HCW polymers.	102
Table 5 - Number of data points used for the parameters estimation and temperature interval considered.....	104
Table 6 - Initial guess values of kinetic parameters estimated using Friedman isoconversional method	104
Table 7 - Kinetic parameters estimated using first order (F1) and the Šesták–Berggren (SB) reaction models.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abreviatura	Significado
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno (<i>ABS</i> , do inglês <i>Acrylonitrile Butadiene Styrene</i>)
AIC	Crítério de informação de Akaike (<i>AIC</i> , do inglês <i>Akaike Information Criterion</i>)
AICM	Método isoconversional avançado (<i>AICM</i> , do inglês <i>Advanced isoconversional method</i>)
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (<i>DSC</i> , do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTG	Derivada termogravimétrica (<i>DTG</i> , do inglês <i>Derivative Thermogravimetric Analysis</i>)
E_a	Energia de ativação
EVA	Etil Vinil Acetato
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (<i>FTIR</i> , do inglês <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GC	Cromatografia gasosa (<i>GC</i> , do inglês <i>gas chromatography</i>)
GEP	Gerência de Ensino e Pesquisa do Hospital Universitário de Santa Maria
HCW	<i>Health Care Waste</i>
HIV	Vírus da Imunodeficiência Humana (<i>HIV</i> , do inglês <i>Human Immunodeficiency Virus</i>)
HUSM	Hospital Universitário de Santa Maria
ICTAC	<i>Kinetics Committee of the International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry</i>
IR	Infravermelho
KBr	Brometo de potássio

<i>LHV</i>	Poder calorífico inferior (<i>LHV</i> , do inglês <i>Low Heat Value</i>)
<i>ODE</i>	Equação Diferencial Ordinária (<i>ODE</i> , do inglês <i>Ordinary Differential Equation</i>)
PE	Poliétileno
PEAD	Poliétileno de alta densidade
PEBD	Poliétileno de baixa densidade
PEBDL	Poliétileno de baixa densidade linear
PGRSS	Plano de Gerenciamento de Resíduos de Serviços de Saúde
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
<i>PVC</i>	Policloreto de vinila (<i>PVC</i> , do inglês <i>polyvinyl chloride</i>)
RSS	Resíduos de Serviço de Saúde
<i>SAE</i>	Soma dos erros absolutos (<i>SAE</i> , do inglês <i>sum of absolute errors</i>)
<i>SSE</i>	Soma dos quadrados dos erros (<i>SSE</i> , do inglês <i>sum of square error</i>)
<i>TGA</i>	Análise termogravimétrica (<i>TGA</i> , do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
UCG	Unidade de Cirurgia Geral – Serviço de Internação
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
A	Fator pré-exponencial
$A4, A3$ e $A2$	Modelos de reação de Avrami–Erofeev
a_n e b_n	Coefficientes de Fourier
$D1$	Modelo de reação de difusão unidimensional
$D2$	Modelo de reação de difusão bidimensional
$D3$	Modelo de reação de difusão tridimensional
$F1$	Modelo de reação de primeira ordem
FR	Método isoconversional de Friedman
$f(\alpha)$	Modelo de reação
$g(\alpha)$	Forma integral do modelo de reação
$k(T)$	Constante de taxa
KBr	Brometo de potássio
$L2$	Modelo de reação de cisão aleatória
m	Ordem de reação, para o segundo coeficiente da equação de Šesták–Berggren
n''	Ordem de difração
n	Ordem da reação
N	Número de pontos de dados
NP	Número de parâmetros
$P4, P3, P2$ e $P2/3$	Modelos de reação de leis de potência
R	Constante dos gases
R^2	Coefficiente de determinação
R^2_{adj}	Coefficiente de determinação ajustado
$R3$	Modelo de reação de esfera contraindo
$R2$	Modelo de reação de cilindro contraindo
SB	Modelo de reação de Šesták–Berggren
T	Temperatura
T_m	Temperatura de máxima taxa de perda de massa

T_S	Temperatura de referência
T_0	Temperatura inicial
$T_{0,5}$	Temperatura onde há 50% de conversão
t	Tempo
w	Frequência angular
W	Massa da amostra
W_0	Massa inicial da amostra
W_∞	Massa de amostra remanescente
x	Cada ponto da função periódica no eixo das ordenadas na <i>FTIR</i>
$X_{i,exp}$	Valores estimados experimentalmente
$\bar{X}_{i,exp}$	Valor médio dos dados experimentais
$X_{i,mod}$	Valores estimados pelo modelo
y	Eixo das abcissas da função periódica na <i>FTIR</i>
Letras gregas	
α	Conversão
β	Taxa de aquecimento
δ	Diferença entre uma temperatura em um dado tempo e uma temperatura de referência
$\varphi(E_\alpha)$	Função objetivo a ser minimizada
ν	Número de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVOS.....	23
1.1.1	Objetivo geral.....	23
1.1.2	Objetivos específicos	23
1.2	JUSTIFICATIVA.....	24
1.3	ESTRUTURA DA TESE	24
2	REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1	RESÍDUOS DE SERVIÇO DE SAÚDE	27
2.2	GESTÃO DO RSS DO HOSPITAL UNIVERSITÁRIO DE SANTA MARIA	30
2.3	POTENCIALIDADES DE RECICLAGEM DE POLÍMEROS NO RSS	30
2.4	TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS.....	32
2.4.1	Análise termogravimétrica (<i>TGA</i>)	32
2.4.2	Análise de calorimetria exploratória diferencial (<i>DSC</i>)	33
2.4.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (<i>FTIR</i>)...	34
2.5	IDENTIFICAÇÃO DE POLÍMEROS EM RSS	37
2.6	DETERMINAÇÃO DOS MECANISMOS DE REAÇÃO E PARÂMETROS CINÉTICOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA	38
2.6.1	Métodos isoconversionais	44
2.6.1.1	<i>Métodos isoconversionais aplicados polímeros encontrados no RSS</i>	45
2.6.2	Estimação de parâmetros não-linear	46
2.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	47
3	RESULTADOS	49
3.1	AN APPROACH TO ASSESS AND IDENTIFY POLYMERS IN THE HEALTH- CARE WASTE OF A BRAZILIAN UNIVERSITY HOSPITAL	51
3.2	KINETIC PARAMETER ESTIMATION OF NONLINEAR REACTION MODELS APPLIED TO THE THERMAL DEGRADATION OF HEALTH-CARE WASTE POLYMERS.....	89
4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	125
5	CONCLUSÃO	129

6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	131
	REFERÊNCIAS.....	133
	APÊNDICE A – ETAPAS ENVOLVIDAS NA GESTÃO DE RSS NO HUSM.....	141
	ANEXO A - FLUXOGRAMA DA GESTÃO DE RESÍDUOS DO HUSM.....	143
	ANEXO B – FLUXOGRAMA EMPREGADO PARA O REGISTRO DE PROJETOS NO HUSM.....	144

1 INTRODUÇÃO

A disposição do Resíduo de Serviço de Saúde (RSS) é um grave problema ambiental, devido principalmente à presença de agentes infectantes, tóxicos e químicos, e de materiais perfurocortantes contaminados (WHO, 2014). Além disto, o RSS contém uma elevada quantidade de polímero em sua composição (DENG; ZHANG; WANG, 2008; QIN et al., 2018; SOM; RAHMAN; HOSSAIN, 2018), geralmente maior do que aquela encontrada no resíduo sólido municipal (QI et al., 2018), estando presente, principalmente, em materiais como seringas, soluções salinas, medicamentos, contentores e embalagens (SOM; RAHMAN; HOSSAIN, 2018).

Há diversas alternativas para a reciclagem dos polímeros encontrados nos RSS, de forma a evitar o uso da incineração, como a aplicação de policloreto de vinila, polipropileno e polietileno na confecção de pisos (BEZUIDENHOUT, 2014; MCGAIN et al., 2008) e o uso de resíduos de dispositivos médicos para a construção de coletores para materiais perfurocortantes (ANSON, 2012; BD; HEALTHCARE SOLUTIONS, 2011).

Mecanismos de recuperação energética são importantes alternativas para a reciclagem de polímeros (MISKOLCZI; NAGY, 2012). Entre as tecnologias disponíveis, a pirólise é uma das técnicas mais efetivas para obter combustíveis líquidos de polímeros do RSS, permitindo sua reciclagem (DASH, 2012; QIN et al., 2018; SOM; RAHMAN; HOSSAIN, 2018). Os combustíveis líquidos obtidos a partir deste método apresentam propriedades químicas e físicas similares às aquelas encontradas em combustíveis de uso comercial, como diesel e petróleo (DASH, 2012; DONG, 2015; XINLEI et al., 2016).

Atualmente, 47,6% do RSS produzido no estado do Rio Grande do Sul é incinerado (ABRELPE, 2018), porém a reciclagem energética destes materiais e sua recuperação por meio da pirólise poderia ser uma alternativa para a obtenção de líquidos combustíveis a partir dos RSS (DASH, 2012; QIN et al., 2018; SOM; RAHMAN; HOSSAIN, 2018). Para isso, é preciso conhecer as taxas de geração e a quantidade de resíduos gerados (HAMODA; EL-TOMI; BAHMAN, 2005) e identificar estes materiais para o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para sua reciclagem (CANIATO; TUDOR; VACCARI, 2015).

O primeiro passo em um processo de reciclagem é a categorização de plásticos em suas classificações, com o uso de instrumentação adequada (GONDAL; SIDDIQUI, 2007). Em termos de métodos para a identificação de polímeros, há uma grande variedade de técnicas disponíveis na literatura, como por meio de códigos padronizados e testes de chama, bem como técnicas analíticas, como a Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC*) e Espectroscopia de

Infravermelho por Transformada de Fourier (*FTIR*) (GRIGORESCU et al., 2019), a Termogravimetria Diferencial (*DTG*) (DASH; KUMAR; SINGH, 2015), a Análise Termogravimétrica (*TGA*) e análise elementar, (DENG et al., 2014). Informações sobre a composição dos polímeros podem também ser obtidas utilizando registros cadastrados em hospitais e de dados de fornecedores de produtos médicos (LEE; ELLENBECKER; MOURE-ERASO, 2002).

Sendo assim, neste trabalho, dispositivos médicos consumidos pela Unidade de Cirurgia Geral – Serviço de Internação (UCG), do Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM), Brasil, foram quantificados e identificados, para que se conhecesse o resíduo gerado pela unidade. Desta forma, foram selecionados apenas os materiais que após serem consumidos fossem destinados como resíduos do Grupo A (infectante) e Grupo E (perfurocortante), de acordo com a Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 222 (ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA., 2018). Itens destas categorias, contendo polímeros em sua composição, com mais de mil unidades consumidas foram avaliadas para o período de um ano, de 1º de agosto de 2018 a 31 de julho de 2019.

Uma abordagem para identificar os polímeros nos dispositivos médicos foi proposta, composta de quatro etapas: 1) Coleta de dados dos equipamentos de uso médico consumidos para ser categorizados em seus Grupos de resíduo (A e E); 2) Identificação da composição dos polímeros utilizando informações disponibilizadas pelos fornecedores; 3) Caracterização dos grupos funcionais dos polímeros por meio de Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (*FTIR*) e 4) Determinação da temperatura de fusão dos polímeros por Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC*).

Aplicando a metodologia anteriormente descrita, verificou-se que o RSS da UCG é composto principalmente de polipropileno (PP, 80,88 %), polietileno de alta densidade (PEAD, 5,28 %), poliestireno (PS, 4,51 %), e celulose (3,58 %), de um total de 11 diferentes tipos de polímeros identificados.

A partir deste levantamento, um estudo foi realizado para prever o comportamento da pirólise destes polímeros e da mistura destes. Para isto, a *TGA* foi utilizada, por ser o principal meio de geração de dados para a determinação dos parâmetros cinéticos de degradação térmica, medindo em pequena escala a variação da massa de um polímero ao ser submetido a um aumento de temperatura (DAS; TIWARI, 2017; FATEH et al., 2016; KHEDRI; ELYASI, 2016).

Os parâmetros cinéticos de degradação térmica dos quatro principais polímeros encontrados no presente estudo (PP, HDPE, PS e celulose), bem como sua mistura, foram

determinados utilizando estimação de parâmetros não-linear, por meio do algoritmo simplex de Nelder-Mead, utilizando para isso a função *fminsearch* do software MatLab®. Como modelos de reação, foram testados os modelos de primeira ordem e de Šesták–Berggren (SESTAK; BERGGREN, 1971). O método isoconversional de Friedman foi utilizado para obter uma estimativa inicial dos parâmetros cinéticos de degradação térmica que não foram encontrados na literatura.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

A partir do conhecimento da gestão de RSS empregada na UCG do HUSM, propor uma estratégia para a identificação quantitativa e qualitativa dos dispositivos médicos que são descartados como resíduo infectante (Grupo A) e perfurocortante (Grupo E), contendo polímeros em sua composição. Para isso, dados de fornecedores e informações de embalagens, além de caracterização físico-química devem ser utilizadas para que se possa propor uma metodologia de identificação de polímeros. A partir dessa informação, buscar métodos para a determinação dos parâmetros cinéticos de degradação térmica para a pirólise destes polímeros, puros ou em mistura, utilizando estimativas de parâmetros não-lineares.

1.1.2 Objetivos específicos

- Fazer um levantamento dos dispositivos médicos consumidos pela UCG, descartados como RSS do Grupo A (infectante) e Grupo E (perfurocortantes), contendo polímeros, analisando dados fornecidos pelo Hospital Universitário de Santa Maria;
- Apresentar métodos para avaliar e identificar polímeros no RSS, utilizando informações de fornecedores, de embalagens e caracterizações físico-químicas;
- Apresentar uma revisão da literatura sobre as principais metodologias para a determinação de parâmetros cinéticos da degradação térmica dos principais polímeros encontrados neste estudo: polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD), poliestireno (PS) e celulose;
- Aplicar o método isoconversional de Friedman para a determinação dos parâmetros cinéticos da celulose e da mistura formada pelos polímeros presentes neste estudo,

considerando uma reação de primeira ordem, a partir de análise termogravimétrica (*TGA*) a três diferentes taxas de aquecimento, de 5, 10 e 20 °C min⁻¹;

- Estimar a energia de ativação, o fator pré-exponencial e o modelo de reação, sendo estes os parâmetros cinéticos relacionados à degradação térmica do PP, PEAD, PS, celulose e da mistura destes, utilizando estimação de parâmetros não-linear a partir do algoritmo simplex de Nelder-Mead, com apenas uma taxa de aquecimento, de 20 °C min⁻¹;
- Utilizar a análise estatística para avaliar o desempenho dos métodos propostos para a identificação de parâmetros cinéticos deste estudo.

1.2 JUSTIFICATIVA

O elevado passivo ambiental gerado pelo descarte de RSS proveniente de dispositivos médicos contendo polímeros, dispostos em aterros sem possibilidade de recuperação, justifica a importância deste estudo. No entanto, para que alternativas de reciclagem destes materiais possam ser consideradas, é preciso conhecer sua composição. Sendo assim, um estudo voltado para o entendimento da gestão dos RSS e o conhecimento dos materiais que são descartados, em termos quantitativos e qualitativos, utilizando informações de fornecedores e técnicas analíticas, deve ser realizado.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

A presente tese está dividida em seis capítulos, com os resultados encontrados apresentados em formato de dois artigos, sendo um deles publicado e o outro submetido para publicação em periódicos internacionais.

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

No capítulo de Introdução é apresentada a contextualização do trabalho, onde é demonstrada a importância do conhecimento da gestão do RSS, bem como a identificação dos polímeros presentes neste resíduo. Serão apresentados ainda os conhecimentos necessários para que possa se propor uma alternativa de reciclagem destes resíduos.

Capítulo 2 – REVISÃO DA LITERATURA

Na revisão da literatura são apresentadas as principais referências bibliográficas para a contextualização do tema referente ao RSS e como é feita a gestão deste no Brasil. Além disso, são apresentados estudos sobre a caracterização de polímeros de forma geral e como esta é aplicada para a identificação de polímeros especificadamente em RSS. Uma revisão sobre modelos cinéticos é apresentada para os principais polímeros encontrados neste estudo considerando métodos tradicionais, como os isoconversionais, e a modelagem matemática não-linear.

Capítulo 3 – RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os artigos contendo os resultados desta tese. O primeiro estudo foi publicado no periódico *Journal of Environmental Science and Health*, no qual é apresentada a gestão do RSS da UCG do HUSM, bem como uma proposta de identificação de polímeros no RSS.

A segunda seção deste capítulo contém o artigo que foi submetido para publicação no periódico *Thermochimica Acta*, onde é apresentada a cinética da degradação térmica dos principais polímeros encontrados no primeiro estudo e uma proposta de determinação de parâmetros cinéticos não-lineares é validada.

Capítulo 4 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados encontrados na presente tese são brevemente discutidos neste capítulo, evidenciando as principais contribuições apresentadas nos artigos do capítulo 3.

Capítulo 5 - CONCLUSÃO

Uma conclusão da tese é realizada neste capítulo, apresentando os resultados obtidos neste trabalho que podem ser aplicados para melhoria dos processos de identificação de polímeros e para a determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica dos polímeros identificados.

Capítulo 6 – SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

O sexto capítulo apresenta algumas sugestões para trabalhos futuros, que podem dar continuidade a este estudo, como avaliação de outras formas de determinação dos parâmetros cinéticos, determinação do poder calorífico, análise dos componentes produzidos no processo de pirólise e o aumento de escala.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 RESÍDUOS DE SERVIÇO DE SAÚDE

No Brasil, a Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 222 de 28 de março de 2018 (ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA., 2018), dispõe sobre o tratamento e a disposição final do Resíduos de Serviços de Saúde (RSS), na qual

[...] definem-se como geradores de RSS todos os serviços cujas atividades estejam relacionadas com a atenção à saúde humana ou animal, inclusive os serviços de assistência domiciliar; laboratórios analíticos de produtos para saúde; necrotérios, funerárias e serviços onde se realizem atividades de embalsamamento (tanatopraxia e somatoconservação); serviços de medicina legal; drogarias e farmácias, inclusive as de manipulação; estabelecimentos de ensino e pesquisa na área de saúde; centros de controle de zoonoses; distribuidores de produtos farmacêuticos, importadores, distribuidores de materiais e controles para diagnóstico in vitro; unidades móveis de atendimento à saúde; serviços de acupuntura; serviços de piercing e tatuagem, salões de beleza e estética, dentre outros afins. (ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA., 2018).

Os resíduos de serviço de saúde são classificados nos seguintes grandes grupos (ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA., 2018):

I - Grupo A: Resíduos com a possível presença de agentes biológicos que, por suas características de maior virulência ou concentração, podem apresentar risco de infecção, como culturas de microrganismos, descarte de vacinas de microrganismos, bolsas transfusionais contendo sangue, peças anatômicas de animais e seres humanos;

II - Grupo B: Resíduos contendo substâncias químicas que podem apresentar risco à saúde pública ou ao meio ambiente, dependendo de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade, como produtos hormonais, anti-retrovirais, resíduos de saneantes, desinfetantes, reagentes para laboratório;

III - GRUPO C: Quaisquer materiais resultantes de atividades humanas que contenham radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de eliminação especificados nas normas da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), para os quais a reutilização é imprópria ou não prevista, como materiais resultantes de serviços de medicina nuclear e radioterapia.

IV - GRUPO D: Resíduos que não apresentem risco biológico, químico ou radiológico à saúde ou ao meio ambiente, podendo ser equiparados aos resíduos domiciliares, como papel de uso sanitário e fralda, descartáveis de vestuário, sobras de alimentos;

V - GRUPO E: Materiais perfurocortantes ou escarificantes, tais como: lâminas de barbear, agulhas, escalpes, ampolas de vidro, brocas, limas endodônticas, pontas diamantadas, lâminas de bisturi, lancetas; tubos capilares; micropipetas; lâminas e lamínulas; espátulas; e todos os utensílios de vidro quebrados no laboratório (pipetas, tubos de coleta sanguínea e placas de Petri) e outros similares.

As categorias acima citadas apresentam ainda sub-divisões. A legislação vigente contempla todo o gerenciamento do RSS, utilizando um Plano de Gerenciamento de Resíduo de Serviço de Saúde (PGRSS), o qual deve conter as taxas de acidente com resíduos perfurocortantes, a variedade dos resíduos gerados e a proporção de resíduos de cada grupo (A, B, C, D e E), bem como o gerenciamento do RSS. Estes indicadores devem ser acessados no momento da implementação do PGRSS e avaliados anualmente (ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA., 2018).

De acordo com a Anvisa (2018, Art. 40, p. 13) “Os RSS que não apresentam risco biológico, químico ou radiológico podem ser encaminhados para reciclagem, recuperação, reutilização, compostagem, aproveitamento energético ou logística reversa.”. Estes resíduos fazem parte do Grupo D. Desta forma, para os resíduos que não se enquadram nesta categoria, as opções tornam-se a disposição final ambientalmente adequada (aterros), após tratamento prévio, ou a incineração, para, por exemplo, as peças anatômicas e órgãos de seres humanos e animais. Quando não houver indicação específica, o tratamento do RSS pode ser realizado dentro ou fora da unidade geradora (ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA., 2018).

Um total de 4.518 cidades promovem o serviço de coleta, tratamento e disposição final de 256.941 ton de RSS, 1,2 kg por habitante por ano, contendo uma capacidade instalada de 367.665 ton ano⁻¹ no Brasil. De todo o resíduo coletado, 47,6% é incinerado, 27,6% é encaminhado para outras destinações, como aterros, fossas sépticas e lixões, sem tratamento prévio, enquanto 22,1% é autoclavado e 2,7% recebe tratamento de micro-ondas. No estado do Rio Grande do Sul, 5.154 ton ano⁻¹ são coletadas e a capacidade de tratamento instalada é de 23.360 ton ano⁻¹, (ABRELPE, 2018).

A terminologia utilizada para abordar os RSS, conforme adotada no Brasil, varia muito na literatura mundial (CANIATO; TUDOR; VACCARI, 2015). De acordo com a *World Health Organization* (WHO, 2014), o termo Resíduos de Cuidados de Saúde é empregado para aqueles produzidos em centros de pesquisas e laboratórios relacionados a procedimentos médicos. Nos Estados Unidos, o termo Resíduos Médicos é utilizado, para resíduos relacionados a cuidados médicos em instalações médicas e residências, com potencial infectante ou que podem ser um

risco à saúde pública (U.S. EPA, 1992). Na União Europeia, esta categoria é incluída no Capítulo 18 do *European Waste Catalogue and Hazardous Waste List*, para resíduos produzidos durante o cuidado de pacientes, ou pesquisas, relacionadas a seres humanos ou animais (EPA, 2002).

Considerando os RSS produzido no mundo, entre 75% e 90% pode ser comparado ao lixo doméstico. Porém, a porcentagem restante, é considerada perigosa (WHO, 2014), podendo causar riscos ambientais e para a saúde humana (CHEN et al., 2013; HALMENSCHLAGER, 2013; WHO, 2014). Estes resíduos podem ser tóxicos e até mesmo letais, devido à possibilidade de transmissão de doenças, estando as lesões físicas causadas por agulhas entre as mais significativas (GOLD et al., 2011; MAVROPOULOS, 2010).

Os objetos perfurocortantes contaminados fazem parte da categoria mais perigosa presente no RSS, podendo causar danos aos trabalhadores do setor e a comunidade, apesar de representarem cerca de 1% de todos os RSS. Tais objetos podem causar cortes, perfurações e infectar feridas quando previamente contaminados com agentes nocivos, como em agulhas provenientes de seringas, que podem conter sangue contaminado com hepatite B e C, bem como o Vírus da Imunodeficiência Humana – *HIV* (UN, 2011).

Materiais perfurocortantes são constituídos de agulhas hipodérmicas e devem ser descartadas em containers à prova de perfurações, de cor amarela, e com o símbolo de risco biológico. Em alguns países, é possível a remoção das agulhas das seringas, utilizando máquinas apropriadas, prevenindo o reuso de seringas, reduzindo o volume de resíduo, permitindo a reciclagem e reduzindo os riscos de acidentes, mas esta não é uma prática universalmente aceita (WHO, 2014).

Como formas de tratamento ou disposição do RSS, processos térmicos, químicos, de irradiação, biológicos e mecânicos são utilizados (WHO, 2014). Objetos perfurocortantes podem ser submetidos a fornos rotativos (900 °C – 1200 °C), incineradores pirolíticos ou de dupla câmara (>800°C), pirolisadores de câmaras simples (300 °C - 400 °C), desinfecção química, autoclave, encapsulação e aterro, sendo essa indicada quando houver ausência de infraestrutura adequada para as demais práticas (ICRC, 2011). O processo de incineração é o mais utilizado para o RSS na maioria dos países (CHEN et al., 2013). No entanto, este método produz emissões que frequentemente contem metais tóxicos, como o cádmio, cromo hexavalente, cobre, mercúrio e compostos como as dioxinas (GLASSER; CHANG; HICKMAN, 2012).

2.2 GESTÃO DO RSS DO HOSPITAL UNIVERSITÁRIO DE SANTA MARIA

No Brasil, 4.267 hospitais privados e 2.435 hospitais públicos têm uma capacidade de 260.695 e 149.530 leitos hospitalares, respectivamente (FBH; CNSAÚDE, 2019). Dentre os hospitais públicos, 50 são Hospitais Universitários Federais, vinculados a 35 Universidades Federais (EBSERH, 2019). Dentre estes, está o Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM), vinculado a Universidade Federal de Santa Maria, ambos localizados na cidade de Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil.

O HUSM possui ambulatórios, unidades de terapia intensiva, cirúrgica, obstétrica, centros de transplante de medula óssea, hematologia, oncologia e unidade renal, radioterapia, hemodinâmica, fisioterapia, controle de infecção hospitalar, vigilância epidemiológica e internação domiciliar, produzindo RSS de todos os grupos (A, B, C, D, e E) (HUSM, 2017).

Após a geração dos RSS, ocorre uma sequência de etapas até a sua destinação final, chamada de manejo dos resíduos, a qual inclui: segregação, acondicionamento, identificação, transporte interno, armazenamento temporário, tratamento, armazenamento externo, coleta e transporte externo e disposição final (ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA., 2018). Estas etapas, conforme são descritas no PGRSS do HUSM (HUSM, 2017; TAMIOZZO, 2017) são apresentadas como **Apêndice A** e **Anexo A** deste trabalho.

2.3 POTENCIALIDADES DE RECICLAGEM DE POLÍMEROS NO RSS

Os RSS apresentam elevada quantidade de polímeros em sua composição (DENG; ZHANG; WANG, 2008; QIN et al., 2018; SOM; RAHMAN; HOSSAIN, 2018), em dispositivos médicos como bolsas de sangue, objetos perfurocortantes, tubos, luvas, embalagens e itens de enfermagem (LEE; ELLENBECKER; MOURE-ERASO, 2002), além de recipientes e embalagens (SOM; RAHMAN; HOSSAIN, 2018). A recuperação destes polímeros poderia fornecer matérias-primas de baixo custo para a geração de energia e indústria química (HUANG et al., 2010).

Os polímeros podem ser submetidos a quatro tipos de reciclagem. A reciclagem primária, onde o resíduo de um processo de fabricação é reincorporado a sua linha de produção; a reciclagem secundária, que pode utilizar resíduos contaminados ou menos separados que no primeiro caso, que são posteriormente destinados a diferentes aplicações das que os originaram; a reciclagem terciária, que visa converter resíduos poliméricos em seus monômeros originais ou outros produtos químicos valiosos, e a reciclagem quaternária, que visa apenas à recuperação

de energia, e pode utilizar resíduos bastante contaminados (LERICI; RENZINI; PIERELLA, 2015; PANDA; SINGH; MISHRA, 2010; PATNI et al., 2013).

Como alternativas para a reciclagem de polímeros provenientes do RSS há o uso do policloreto de vinila (*PVC*, do inglês *polyvinyl chloride*), na produção de mangueiras e pisos (BEZUIDENHOUT, 2014), bem como do polipropileno (PP) e polietileno (PE) para a produção de pisos (MCGAIN et al., 2008), e o uso de dispositivos médicos reciclados para a construção de coletores de materiais perfurocortantes (ANSON, 2012; BD; HEALTHCARE SOLUTIONS, 2011).

Outra importante alternativa para a reciclagem de polímeros é o uso de mecanismo de recuperação energética (MISKOLCZI; NAGY, 2012). Neste contexto, a pirólise é uma das técnicas mais efetivas para a obtenção de combustíveis líquidos a partir do uso de polímeros provenientes do RSS (DASH, 2012; QIN et al., 2018; SOM; RAHMAN; HOSSAIN, 2018).

Os polímeros presentes no RSS podem ser transformados em combustíveis líquidos, utilizando a pirólise, obtendo produtos com propriedades químicas e físicas similares às encontradas em combustíveis de uso comercial, como o diesel e o petróleo (DASH, 2012; DONG, 2015; XINLEI et al., 2016), com elevado poder calorífico inferior (*Lower Heating Value, LHV*) de $19,1 \text{ MJ kg}^{-1}$ (BUJAK, 2010). Além disto, outros materiais como metal, negro de fumo e vidro podem ser recuperados como subprodutos (DONG, 2015).

A possibilidade de recuperação energética pode ser utilizada ainda em processo catalíticos para obter gases contendo hidrocarbonetos de elevado valor comercial (HUANG et al., 2010) ou transformando o RSS em gases de síntese, para a produção de energia (CECCONELLO, 2016).

Avaliar a taxa de geração e quantidade de RSS são essenciais para a implementação de um plano de gestão de resíduos em um hospital (HAMODA; EL-TOMI; BAHMAN, 2005). A avaliação e a identificação dos materiais que podem ser reciclados nos RSS podem contribuir para o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para categorizar e reutilizar estes materiais (CANIATO; TUDOR; VACCARI, 2015).

Para que se possa propor processos de reciclagem deve-se primeiramente categorizar os polímeros em suas classificações, utilizando instrumentação adequada para esta etapa, o que é um desafio para as condições industriais (GONDAL; SIDDIQUI, 2007). Em termos de métodos para a identificação de polímeros, há uma grande variedade de técnicas disponíveis na literatura, como pelo uso de códigos padronizados, testes de chama e técnicas analíticas (GRIGORESCU et al., 2019).

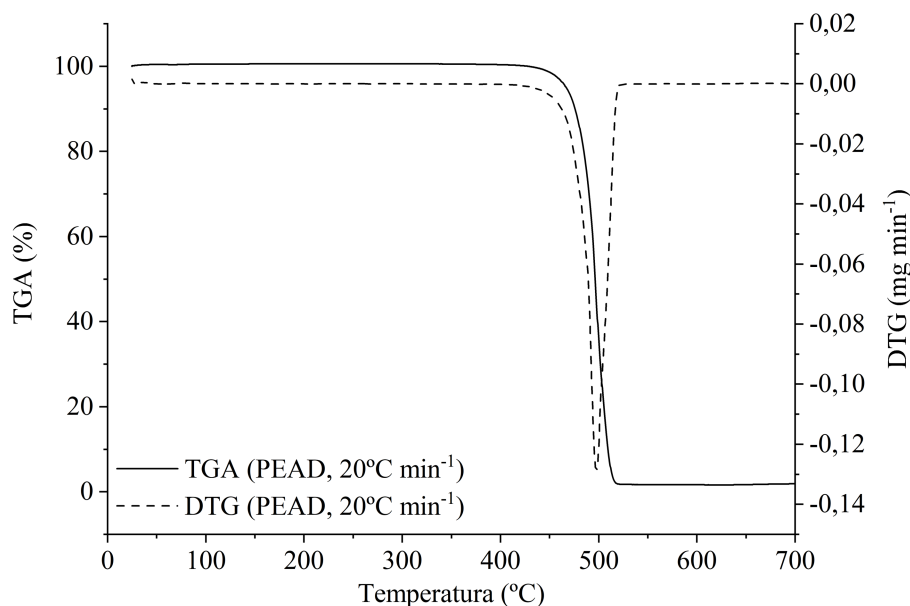
2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

Diversas técnicas podem ser empregadas para a realização da caracterização das propriedades físico-químicas dos polímeros, que podem ser utilizadas para sua identificação, fazendo comparações dos valores encontrados com dados obtidos da literatura. Na sequência, serão apresentadas a análise termogravimétrica (*TGA*), a calorimetria exploratória diferencial (*DSC*), a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*FTIR*) e difração de raios – X (*DRX*).

2.4.1 Análise termogravimétrica (*TGA*)

O equipamento de análise termogravimétrica (*TGA*) consiste em uma balança que serve de suporte para uma amostra. Esta é então aquecida sob atmosfera e temperatura controladas, e pode-se obter uma curva da perda de massa ao longo de uma faixa de temperatura, podendo-se ainda variar a taxa de aquecimento. Com isso, verificam-se diversas informações, como as temperaturas de degradação térmica, calor específico e a derivada termogravimétrica (*DTG*), a qual indica a temperatura onde a maior perda de massa ocorre (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). Um exemplo de *TGA* é apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Análise termogravimétrica de uma amostra de polietileno de alta densidade (PEAD).



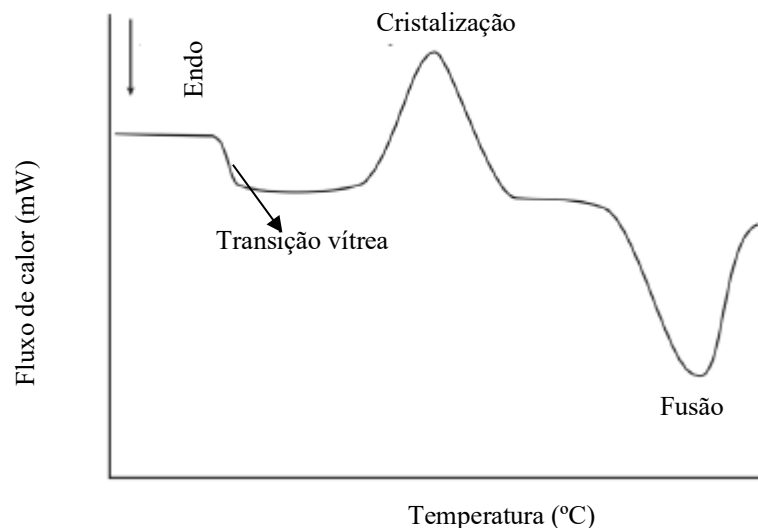
Fonte: Própria.

O projeto e a implementação de processos de pirólise de materiais complexos como os polímeros depende primeiramente de uma análise cinética, considerando a avaliação da energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e do modelo de reação, $f(\alpha)$ (DAS; TIWARI, 2017). Para este propósito, a TGA é a forma mais comum de geração de dados sobre a variação de massa de uma amostra em função da temperatura (DAS; TIWARI, 2017; FATEH et al., 2016; KHEDRI; ELYASI, 2016). Mais informações serão apresentadas no item 2.6.

2.4.2 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) mede a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência, quando estes são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Podem-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase ou reações de desidratação, de decomposição, de óxido-redução, entre outras, capazes de causar variações de calor (IONASHIRO, 2004). A forma como estas temperaturas podem ser extraídas de uma análise de DSC estão expostas na Figura 2, obtidas pela identificação de picos característicos.

Figura 2 - Curva típica de uma análise de DSC



Fonte: Adaptado de Ko e Wan (2014).

A partir da curva de DSC é possível determinar as temperaturas de fusão e de transição vítrea, para o caso dos polímeros semicristalinos, bem como a temperatura de transição vítrea

para os polímeros amorfos, além da temperatura de cristalização, mudanças de entalpia e entropia, capacidade calorífica e calor latente (SCHICK, 2009).

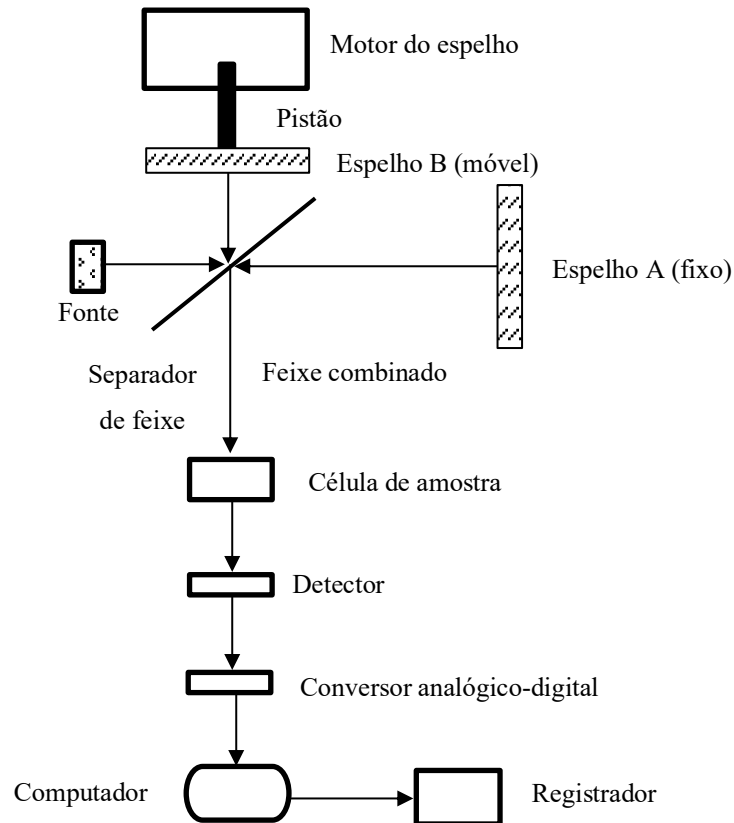
Polímeros, como o polietileno de alta densidade (PEAD), baixa densidade linear (PEBDL), bem como o polietileno de baixa densidade (PEBD) distinguem-se pelo grau de ramificação, bem como o número e o tamanho de ramificações (GULMINE et al., 2002). Em casos como este, a análise de *DSC* é útil, onde são observados picos de ponto de fusão entre 126 °C e 135°C para o PEAD, em 126°C para o PEBDL e entre 105 e 118°C para o PEBD (MARTIENSSEN; WARLIMONT, 2005), tornando possível a identificação destes polímeros.

2.4.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*FTIR*)

A *FTIR* tem uma grande aplicabilidade em análises qualitativas da estrutura de polímeros (ACHILIAS et al., 2007; BAETA et al., 2009; JUNG et al., 2018; SCHEIRS; KAMINSKY, 2006; SURESH; MOHANTY; NAYAK, 2017). O espectro de *FTIR* apresenta o número de onda (ν , em cm^{-1}), como uma função da transmitância (em %), com picos característicos que permitem a identificação dos grupos funcionais presentes na amostra e, a partir de comparação com dados obtidos na literatura, a identificação dos polímeros (JUNG et al., 2018; TAOUTAOU et al., 2012).

A radiação infravermelha (*IR*) situa-se, aproximadamente, entre a região do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e micro-ondas, sendo a região entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} a mais importante para a química orgânica. Nesta faixa, a radiação infravermelha converte-se em energia de vibração molecular, produzindo um espectro vibracional como uma série de bandas, cujo comprimento de onda depende das massas relativas dos átomos, da sua geometria e das constantes de forças das ligações, que permite a identificação de moléculas. Um esquema do funcionamento do equipamento é apresentado na Figura 3 (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Figura 3 - Esquema de um espectrômetro *FTIR*



Fonte: Adaptado de Silverstein; Webster e Kiemle (2005).

A radiação contendo todos os comprimentos de onda de interesse é separada em dois feixes, um deles permanecendo fixo e o outro móvel. Com a variação das distâncias percorridas por estes feixes, há uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, com isso, uma variação da intensidade de radiação recebida pelo detector. Uma transformada de Fourier converte estes sinais para o domínio da frequência. A variação do comprimento do pistão modifica a posição do espelho B e, portanto, a distância percorrida pelo feixe B. A transformação de Fourier para vários pontos do espelho origina o espectro completo de infravermelho (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

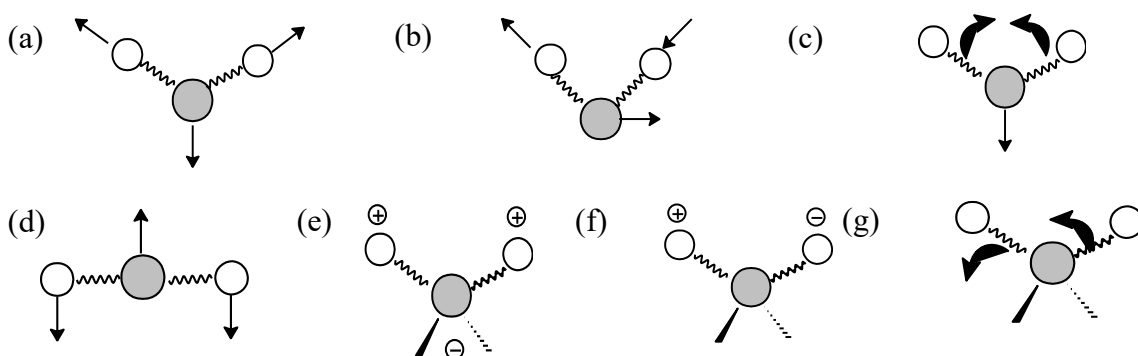
Na *FTIR*, um conjunto de fotodiodos tem a capacidade de medir um espectro de uma única vez, decompondo-o em seus comprimentos de onda. Cada faixa de comprimento de onda é dirigida a um dos elementos do detector. Assim, uma curva é decomposta na soma dos termos seno e cosseno, chamada de série de Fourier (HARRIS, 2012), conforme Equação (1):

$$y = \sum_{n''=0}^{\infty} [a_{n''} \text{sen}(n''wx) + b_{n''} \text{cos}(n''wx)] \quad (1)$$

onde w é a frequência angular, a_n e b_n são coeficientes de Fourier, tabelados, de acordo com o número de n'' , que é a ordem de difração, x é cada ponto da função periódica, produzindo um valor de y . O espectro produzido por uma análise de *FTIR* relaciona, por fim, o número de onda em relação à transmitância ou absorbância, sendo os picos característicos para cada elemento (HARRIS, 2012). Diversos estudos podem ser encontrados na literatura empregando a *FTIR* para identificação, análise da decomposição e avaliação da estrutura de polímeros e derivados a partir dos quais, por comparação, é possível fazer a identificação dos tipos de polímeros presentes em uma amostra (JUNG et al., 2018).

As vibrações moleculares podem ser deformações axiais, com movimentos rítmicos ao longo do eixo de ligação, com variação na distância interatômica, ou angulares, que são variações ritmadas de ligações que tem um átomo em comum ou um grupo de átomos em relação ao restante de uma molécula, sem modificações nas posições relativas dos átomos do grupo. A Figura 4 exemplifica modos de deformações axiais e angulares que podem estar presentes em uma molécula representativa AX_2 (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Figura 4 - Esquema dos modos vibracionais de uma molécula do tipo AX_2 , onde A é a esfera cinza e X a branca: (a) deformação axial simétrica, (b) deformação axial assimétrica, (c) deformação angular simétrica no plano, (d) deformação angular simétrica no plano, tipo tesoura, (e) deformação angular simétrica fora do plano, tipo balanço, (f) deformação angular simétrica fora do plano, tipo meneio e (g) deformação angular assimétrica no plano, tipo torcedura.



Fonte: Adaptado de Silverstein, Webster e Kiemle (2005).

2.5 IDENTIFICAÇÃO DE POLÍMEROS EM RSS

Um importante estudo sobre a identificação de polímeros no RSS foi conduzido considerando laboratórios, quartos cirúrgicos, unidades auxiliares e cafeterias como as principais fontes de polímeros gerados em um hospital. O conteúdo médio de polímeros no RSS foi mensurado e representou em torno de 30%, em peso, do resíduo produzido. A informação sobre a composição dos polímeros foi obtida utilizando dados dos registros cadastrados no hospital, além de dados de autoridades hospitalares, fornecedores de produtos médicos e companhias que reciclam resíduos poliméricos provenientes de hospitais, além do uso de códigos da Sociedade da Indústria do Plástico. Os polímeros foram encontrados em bolsas de sangue (*PVC*), objetos perfurocortantes (PP e PE), tubos (*PVC* e PEAD), luvas (*PVC*, PP e PS), embalagens (*PVC*, PE e PS), kits de cuidado com a saúde (*PVC*) e itens de enfermagem (PE e PP). A porcentagem de cada dispositivo médico foi identificada e medida, porém não em função dos tipos de polímeros (LEE; ELLENBECKER; MOURE-ERASO, 2002).

A abordagem utilizando informações provenientes de fornecedores também foi utilizada para a identificação de polímeros utilizados em salas de cirurgia de um hospital (MCGAIN et al., 2008). Os autores identificaram polímeros como o PP (em instrumentos cirúrgicos e envoltórios), PE (ampolas contendo água e soluções salinas, bolsas de fluidos intravenosos), poliuretano (PU, presente em bandejas) e *PVC* (máscaras e tubos de oxigênio).

Na termólise de seringas provenientes de RSS para a produção de combustível, a presença de PP foi comprovada pelo uso de termogravimetria diferencial (*DTG*) (DASH; KUMAR; SINGH, 2015).

Um tubo de transfusão foi avaliado utilizando *TGA* e análise elementar, cujos resultados foram comparados com referências da literatura, comprovando principalmente a presença de *PVC* em sua composição (DENG et al., 2014).

Garrafas plásticas e bolsas de infusão, contendo principalmente PS e PP em sua composição, foram identificadas pelo uso de *FTIR* (QIN et al., 2018).

Em um processo de termoconversão de polímeros de um hospital, uma amostra contendo PEBD (25%), PEAD (37%), PP (33%) e PS (5%) foram avaliadas (HUANG et al., 2010). Componentes representativos do RSS foram submetidos a análise termogravimétrica e estudos cinéticos, avaliando 13 diferentes tipos de polímeros, como o *PVC*, PEBD, borracha natural e celulose (DENG; ZHANG; WANG, 2008). Óleo proveniente de um processo de pirólise foi obtido a partir de RSS, compostos principalmente por PE e PP (SOM; RAHMAN;

HOSSAIN, 2018). No entanto, nenhum desses trabalhos mencionam a forma como estes polímeros foram identificados.

Portanto, apesar do número de trabalhos que lidam com a identificação de polímeros no RSS, há oportunidades de estudos focados na gestão de RSS considerando a identificação dos polímeros em sua composição, visando sua reciclagem (LEE; ELLENBECKER; MOURE-ERASO, 2002).

2.6 DETERMINAÇÃO DOS MECANISMOS DE REAÇÃO E PARÂMETROS CINÉTICOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

A modelagem da cinética de degradação térmica de polímeros requer a determinação de três variáveis de reações de estado sólido: a energia de ativação (E_a), o fator pré-exponencial, A , e o modelo de reação, $f(\alpha)$ (DAS; TIWARI, 2017; KHEDRI; ELYASI, 2016; MIRANDA et al., 2013). A energia de ativação é amplamente estudada devido à relação entre alta energia de ativação e elevada temperatura ou longo tempo de reação para permitir um processo de conversão (CAI et al., 2008).

A *TGA* fornece informações sobre a perda de massa de uma amostra, como uma função do tempo e da temperatura (JAIN; MEHRA; RANADE, 2016), permitindo a estimação dos parâmetros cinéticos de degradação térmica (SNEGIREV et al., 2019). A variação da massa da amostra pode ser representada pela conversão (α), de acordo com a Equação (2) (DAS; TIWARI, 2017; VYAZOVKIN et al., 2011; XU et al., 2018):

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \quad (2)$$

onde W_0 é a massa inicial da amostra, W é a massa da amostra ao longo da faixa de temperatura medida no *TGA* e W_∞ é a massa de amostra remanescente, ao final da análise. A forma generalizada da equação da cinética da reação é apresentada na Equação (3):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

onde t é o tempo (s), $f(\alpha)$ é o modelo de reação dependente da massa e $k(T)$ é a constante de taxa dependente da temperatura, a qual é assumida da forma da Lei de Arrhenius, descrita na Equação (4):

$$k(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$

onde A é o fator pré-exponencial (s^{-1}), E_a a energia de ativação (kJ mol^{-1}), R é a constante dos gases, correspondendo a $8,314 \times 10^{-3}$ ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), e T (K) é a temperatura da degradação térmica.

Substituindo a Equação (4) na Equação (3):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (5)$$

Definindo a taxa de aquecimento, β , em unidades de K s^{-1} (KHEDRI; ELYASI, 2016):

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

A Equação (5) pode ser transformada na Equação (7), dependendo da temperatura, quando se utilizam métodos dinâmicos, portanto, não isotérmicos (KHEDRI; ELYASI, 2016), sendo essa a forma genérica da equação da cinética de degradação térmica:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (7)$$

Integrando a Equação (7), em função da temperatura:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (8)$$

O lado esquerdo da Equação (8) é a forma integral do modelo de reação, representado por $g(\alpha)$. Portanto:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (9)$$

A integral da Equação (9) não tem solução analítica, porém pode ser resolvida por integração numérica ou por aproximações, como pela aplicação de linearização (MAJONI; CHAPARADZA, 2018).

Para a cinética de degradação térmica de estado sólido, alguns exemplos de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ são apresentados na Tabela 1 (DAS; TIWARI, 2017; VYAZOVKIN et al., 2011; XU et al., 2018).

Além da abordagem de modelos cinéticos de estado sólido, o modelo de reação proposto por Šesták–Berggren (SB) (SESTAK; BERGGREN, 1971) é também amplamente aplicado na literatura (MAJONI; CHAPARADZA, 2018; VYAZOVKIN, 2017; WANG et al., 2016), de acordo com a Equação (10):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (10)$$

onde n e m são as ordens da reação.

Tabela 1 - Exemplos de modelos cinéticos de estado sólido.

Modelo de reação	Código	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Lei de potência	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Lei de potência	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Lei de potência	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Lei de potência	P2/3	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Difusão unidimensional	D1	$1/2\alpha^{-1}$	α^2
Primeira ordem	F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
Avrami–Erofeev	A4	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
Avrami–Erofeev	A3	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Avrami–Erofeev	A2	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Difusão tridimensional	D3	$3/2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Esfera contraindo	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Cilindro contraindo	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Difusão bidimensional	D2	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
Cisão aleatória	L2	$2(\alpha^{1/2} - \alpha)$	$\frac{1}{3}\alpha^{3/2} - \frac{1}{4}\alpha^2$

Fonte: Adaptado de Das e Tiwari (2017), Vyazovkin et al. (2011) e Xu et al. (2018).

Embora a Equação de SB seja considerada apenas para propósitos matemáticos, ela pode sugerir o modelo de reação para a degradação térmica de polímeros, com valores de E_a independentes de β , apresentando valores dentro da faixa obtida utilizando métodos isoconversionais (BALART et al., 2019).

Na Tabela 2 é apresentada uma revisão da literatura sobre os diferentes modelos cinéticos empregados para a degradação térmica de polímeros, considerando o PP, HDPE, PS e celulose. A principal abordagem utilizada pelos autores para a determinação dos parâmetros cinéticos é o uso de diferentes taxas de aquecimento, encontrando a energia de ativação e o modelo de degradação térmica em termos da conversão, utilizando modelos cinéticos de estado sólido e a equação de Šesták–Berggren (SB) (SESTAK; BERGGREN, 1971).

Um total de 12 diferentes métodos foram utilizados pelos trabalhos citados na Tabela 2, os quais estão brevemente apresentados na Tabela 3. Verifica-se que os métodos empregados consistem basicamente na linearização da forma genérica da equação da cinética de degradação térmica, Equação (7), escrita sobre diferentes formas e aproximações.

Tabela 2 - Revisão da literatura sobre os modelos de degradação térmica, parâmetros cinéticos e métodos aplicados para a estimação de parâmetros cinéticos

Polímero	Modelo	E_a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Método	Referência	
PP		232,00		(FRIEDMAN, 1964)	(NAVARRO et al., 2003)	
		230,00		(HOROWITZ; METZGER, 1963)		
		228,00		(FLYNN; WALL, 1966)		
		F1	319,70	$9,83 \times 10^{19}$	(COATS; REDFERN, 1964)	(CAI et al., 2008)
			103,02	-	(FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965)	(XU et al., 2018)
			106,16	-	(AKAHIRA; SUNOSE, 1971; KISSINGER, 1957)	
			110,75	-	(FRIEDMAN, 1964)	
	R3	108,36	$5,45 \times 10^7$	(COATS; REDFERN, 1964)		
	R2 and R3	-	-	(CRIADO, 1978)		
HDPE	F1	185,64-134,06	$1,25 \times 10^{10}$ - $7,85 \times 10^7$	(FRIEDMAN, 1964)	(KHEDRI; ELYASI, 2016)	
	F1	69,85-100,30	$1,68 \times 10^2$ - $5,07 \times 10^2$	(OZAWA, 1965)		
	F1	8,176-16,5	$5,92 \times 10^1$ - $2,45 \times 10^5$	(FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965)		
	F1	5,381 – 14,484	$3,62 \times 10^4$ - $3,23 \times 10^4$	(AKAHIRA; SUNOSE, 1971; KISSINGER, 1957)		
		F1	457,2	$5,83 \times 10^{28}$	(COATS; REDFERN, 1964)	(CAI et al., 2008)
		R2	134 – 258	$3,15 \times 10^6$ - $3,90 \times 10^{15}$	(FRIEDMAN, 1964)	(DAS; TIWARI, 2017)
		R2	146-242	$2,10 \times 10^7$ - $2,62 \times 10^{14}$	(FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965)	
	R2	146-241	$1,97 \times 10^7$ - $2,53 \times 10^{14}$	(AKAHIRA; SUNOSE, 1971; KISSINGER, 1957)		
	R2	146-240	$1,77 \times 10^7$ - $2,05 \times 10^{14}$	(STARINK, 2003)		
	R2	143-233	$1,34 \times 10^7$ - $7,15 \times 10^{13}$	(VYAZOVKIN, 1997, 2001)		
PS	F1	105,42-126,28	$2,50 \times 10^4$ - $4,83 \times 10^5$	(COATS; REDFERN, 1964)	(NISAR et al., 2019)	
	F1	82,98-164,38	$6,17 \times 10^4$ - $2,00 \times 10^{11}$	(FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965)		
	F1	82,30-163,61	$1,12 \times 10^5$ - $5,57 \times 10^{11}$	(AKAHIRA; SUNOSE, 1971; KISSINGER, 1957)		
	F1	102,21-202,76	$1,95 \times 10^6$ - $1,27 \times 10^{13}$	(AUGIS; BENNETT, 1978)		
	F1	87,29-173,51	$1,38 \times 10^5$ - $8,83 \times 10^{11}$	(FRIEDMAN, 1964)		
	F1	166,36	$1,17 \times 10^{10}$	(KISSINGER, 1957)		
			156,00 – 188,00	-	(VYAZOVKIN, 1997, 2001)	(MAJONI; CHAPARADZA, 2018)
		156,00 – 188,00	-	(STARINK, 2003)		
	SB	204,00	$4,50 \times 10^{13}$	(FRIEDMAN, 1964) for E_a Maximize function for $f(\alpha)$ (SESTAK; BERGGREN, 1971)	(SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2012)	
Cellulose		138,26	-	(FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965)	(HENRIQUE et al., 2015)	
		102,23	$2,70 \times 10^2$	(KISSINGER, 1957)		
	SB	193	$9,83 \times 10^{14}$	(SESTAK; BERGGREN, 1971)	(SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2011)	
	L2	191,00	-	(FRIEDMAN, 1964)	(SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2013)	

Tabela 3 - Métodos encontrados na literatura para a predição de parâmetros cinéticos

Método	Equação	Plotagem
(FRIEDMAN, 1964)	$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{RT}$	$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$
(HOROWITZ; METZGER, 1963)	$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) \right] = \frac{E_a \delta}{RT_s^2}$	$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) \right] = f(\delta)$
(FLYNN; WALL, 1966)	$d(\ln\beta) = -1,052 \frac{E_a}{R} d \left(\frac{1}{T} \right)$	$\ln\beta = f \left(\frac{1}{T} \right)$
(COATS; REDFERN, 1964)	$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT}$	$\ln \left[\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = f \left(\frac{1}{T} \right)$
(FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965)	$\ln\beta = \ln \left[\frac{AE_a}{Rg(\alpha)} \right] - 5,331 - 1,052 \left(\frac{E_a}{RT} \right)$	$\ln\beta = f \left(\frac{1}{T} \right)$
(KISSINGER, 1957)	$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta} \right) e^{\left(-\frac{E_a}{RT} \right)} (1-\alpha)^n$	$\left[\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) \right] = f \left(\frac{1}{T_m} \right)$
(AKAHIRA; SUNOSE, 1971; KISSINGER, 1957)	$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left[\frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right] - \left(\frac{E_a}{RT} \right)$	$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$
(OZAWA, 1965)	$\ln(\beta) = -\ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) + \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{RT}$	$\ln\beta = f \left(\frac{1}{T} \right)$
(CRIADO, 1978)	$\frac{[f(\alpha)g(\alpha)]}{[f(0.5)g(0.5)]} = \left(\frac{T_\alpha}{T_{0.5}} \right)^2 \frac{(d\alpha/dt)_\alpha}{(d\alpha/dt)_{0.5}}$	$\alpha = f \left[\left(\frac{T_\alpha}{T_{0.5}} \right)^2 \frac{(d\alpha/dt)_\alpha}{(d\alpha/dt)_{0.5}} \right]$
Método isoconversional avançado (AICM, <i>Advanced isoconversional method</i>)- (VYAZOVKIN, 1997, 2001)	$\varphi(E_a) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_a, T_i(t_\alpha)]}{J[E_a, T_j(t_\alpha)]}$	$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$
(STARINK, 2003)	$\ln \left(\frac{\beta}{T^{1,92}} \right) = Constante - 1,0008 \left(\frac{E_a}{RT} \right)$	$\ln \left(\frac{\beta}{T^{1,92}} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$
(AUGIS; BENNETT, 1978)	$\ln \left(\frac{\beta}{T_m - T_0} \right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$	$\ln \left(\frac{\beta}{T_m - T_0} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$

$\delta = T - T_s$, onde T_s é uma temperatura de referência; T_m é a temperatura de máxima taxa de perda de massa obtida pela Derivada Termogravimétrica (DTG); e T_0 é a temperatura de início da degradação térmica; $T_{0,5}$ é a temperatura onde há 50% de conversão; os subscritos i e j representam números ordinais de dois experimentos realizados a diferentes taxas de aquecimento e $\varphi(E_a)$ uma função objetivo, a ser minimizada.

2.6.1 Métodos isoconversionais

Dentre os métodos utilizados para a estimação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica considerados na literatura estudada, o mais utilizado é o método isoconversional, o qual considera que a E_a e A são funções da conversão (α), eliminando a determinação do modelo de reação, $f(\alpha)$ (KHEDRI; ELYASI, 2016; VYAZOVKIN, 2015), ou assumindo um modelo cinético de primeira ordem (CAI et al., 2008; KHEDRI; ELYASI, 2016; NISAR et al., 2019) ou de Šesták–Berggren (DANON et al., 2015; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2011, 2012)

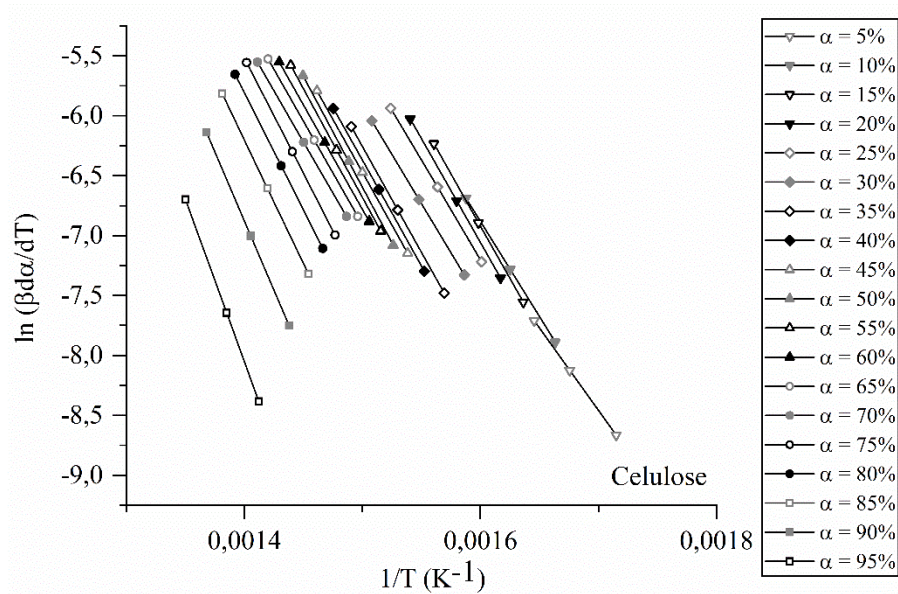
Muitos métodos isoconversionais são utilizados para a estimação de parâmetros cinéticos da degradação térmica de polímeros, como o de Friedman (FRIEDMAN, 1964), Flynn – Wall- Ozawa (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965) e Kissinger – Akahira – Sunose (AKAHIRA; SUNOSE, 1971; KISSINGER, 1957). De acordo com o *Kinetics Committee of the International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC), múltiplas taxas de aquecimento (β) devem ser utilizadas para a estimação de parâmetros cinéticos utilizando estas metodologias (VYAZOVKIN et al., 2011).

Os métodos isoconversionais utilizam a regressão linear para a obtenção dos parâmetros cinéticos. O método de Friedman (FRIEDMAN, 1964), por exemplo, é representado pela Equação (11) e um exemplo aplicado a celulose é apresentado na Figura 5, para as taxas de aquecimento (β) de 5, 10 e 20 °C min⁻¹.

$$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

Para valores constantes de α , o lado esquerdo da Equação (11) deve ser plotado versus $1/T$, para diferentes taxas de aquecimento. Valores para uma dada conversão, a diferentes taxas de aquecimento, formam uma reta. Os valores da E_a são dados pelo coeficiente angular dessa reta, enquanto o valor de A pelo coeficiente linear, considerando $f(\alpha)$ um dos modelos de reação apresentados na Tabela 1 ou o modelo de Šesták–Berggren (SESTAK; BERGGREN, 1971).

Figura 5 - Aplicação do método de Friedman para a celulose, considerando diversos valores de conversão e modelo de reação de primeira ordem



Fonte: Própria.

2.6.1.1 Métodos isoconversionais aplicados polímeros encontrados no RSS

Dispositivos médicos são submetidos a tratamentos físicos e químicos nos processos de manufatura, como a desinfecção e a adição de medicamentos em fitas adesivas e faixas, afetando a degradação destes materiais e conseqüentemente os parâmetros cinéticos. Entretanto, poucos trabalhos relacionados a estes materiais são encontrados na literatura (DENG; ZHANG; WANG, 2008).

A análise termogravimétrica e cinética da pirólise de 14 dispositivos médicos típicos foi desenvolvida (DENG; ZHANG; WANG, 2008), aplicando os métodos de Coats–Redfern (COATS; REDFERN, 1964), apresentado na Tabela 3. Comparando os dados experimentais aos dados teóricos obtidos com os parâmetros cinéticos da degradação térmica preditos pelo modelo, verificou-se uma boa concordância.

Diferentes modelos cinéticos foram aplicados a um tubo de transfusão de uso médico, contendo PVC em sua formulação (DENG et al., 2014). Os métodos de Coats-Redfern (COATS; REDFERN, 1964), Ozawa (OZAWA, 2000) e de Kissinger (KISSINGER, 1957), descritos na Tabela 3, além do método de Freeman- Carroll (FREEMAN; CARROLL, 1958) foram comparados. De acordo com os autores, divergências entre os valores dos parâmetros cinéticos encontrados a partir dos métodos aplicados quando comparados com valores obtidos da literatura podem ser atribuídas ao efeito das condições experimentais, o método aplicado

para a estimação de parâmetros, o modelo cinético utilizado, bem como a composição do polímero. Os autores salientam que cada método tem suas próprias características e produzem diferentes parâmetros cinéticos, os quais flutuam normalmente.

2.6.2 Estimação de parâmetros não-linear

Uma alternativa ao uso do método isoconversional é o uso de estimação de parâmetros não-linear, predizendo os parâmetros cinéticos utilizando a resolução de um modelo de regressão não-linear, utilizando ferramentas computacionais que estabelecem relações funcionais hipotéticas na forma de modelos matemáticos, minimizando o erro entre os dados teóricos e experimentais (GHARASOO; THULLNER; ELSNER, 2017).

As metodologias são validadas pela comparação entre os dados teóricos e experimentais, sendo verdadeiros os dados teóricos quando as curvas se sobrepõem (SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2010) ou utilizando o coeficiente de correlação de Person, sendo válido o ajuste para valores do coeficiente próximos a 1 (SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2012). No entanto, a abordagem de estimação de parâmetros não-linear não foi encontrada na literatura para RSS, considerando polímeros puros ou misturas.

O método isoconversional de Friedman (FRIEDMAN, 1964) foi utilizado para a determinação da E_a para a degradação térmica da celulose, definida pelo coeficiente angular da regressão entre $\ln [(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ e o inverso da temperatura ($1/T$) (SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2011). O coeficiente de correlação linear de Pearson obtido por meio desta linearização foi definido como função objetivo para otimização, utilizando a função *maximize* do software Mathcad® para encontrar valores de A e $f(\alpha)$ que maximizassem esse coeficiente (igual a 1 para o melhor ajuste). Uma abordagem similar foi aplicada a degradação térmica de um nanocompósito de poliestireno pelos autores (SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2012).

Os valores preditos de E_a , obtidos pelo uso do método isoconversional de Friedman (FRIEDMAN, 1964), foram implementados como valores fixos para prever os parâmetros cinéticos da desvolatilização de borrachas de pneus, considerando como modelo de reação a lei de potência dada por $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$. A equação diferencial ordinária (ODE, do inglês *Ordinary Differential Equation*) do modelo cinético definido foi resolvida utilizando a função *ode23s* construída no Matlab®, e os parâmetros cinéticos estimados pela função *fminsearch* construída no MatLab®. A escolha por fixar o valor de E_a , aumentando o número de graus de liberdade da regressão não-linear multivariável e, portanto, os parâmetros estimados são menos dependentes das estimativas iniciais. Entretanto, os autores afirmam que maiores valores de

regressões (R^2) foram obtidas quando a estimação considerou como variáveis todos os parâmetros cinéticos, incluindo a E_a (DANON et al., 2015).

Considerando a estimação de parâmetros não-linear, poucos trabalhos podem ser encontrados na literatura determinando parâmetros cinéticos de misturas. Primeiramente, a decomposição pirolítica do acetato de vinila (EVA), PS, PVC e celulose, foram avaliados de forma individual (SOUDAIS et al., 2007a), sendo posteriormente comparados em misturas binárias entre o EVA em várias proporções com PS, celulose e PVC (SOUDAIS et al., 2007b). Os parâmetros cinéticos foram determinados considerando dados da literatura como estimativas iniciais, sendo os dados otimizados por testes de *loopback*. A rotina construída no Matlab®, *ode45*, foi utilizada para resolver a equação cinética diferencial. O fator de correlação foi utilizado para comprovar a precisão entre os dados experimentais e teóricos, obtidos da literatura, para os parâmetros cinéticos encontrados.

2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Como forma de avaliar a qualidade de um modelo obtido a partir de parâmetros estimados, faz-se a comparação com os resultados experimentais. Essa comparação é feita principalmente pela sobreposição gráfica de ambos os resultados. Porém, o desvio do erro pode não ser significativamente apresentado nesse caso. Uma alternativa para a avaliação de modelos é o uso da comparação de várias métricas estatísticas, uma abordagem que é pouco utilizada na literatura (KARRI; SAHU, 2018). Considerando a importância desta análise, algumas métricas estatísticas são apresentadas na sequência, representadas pelas Equações (12) a (16).

O coeficiente de determinação (R^2), Equação (12), é amplamente utilizado para medir o ajuste de um modelo de regressão. Em casos lineares, $0 < R^2 < 1$, onde $R^2 = 1$ representa o melhor ajuste (KVALSETH, 1985).

O coeficiente de determinação ajustado (R_{adj}^2), Equação (13), considera o grau de liberdade de um sistema, sendo visto como uma métrica melhor para a seleção do modelo do que o R^2 , pois supera a diminuição da soma dos quadrados dos erros (*SSE*) devido ao aumento no número de parâmetros do modelo (ANDERSON; BURNHAM, 2002). A *SSE*, Equação (14), apresenta um aumento quando o desvio do erro entre os valores teóricos e experimentais cresce (KARRI; SAHU, 2018).

A soma dos erros absolutos (*SAE*), Equação (15), é simplesmente a diferença absoluta entre os valores teóricos e experimentais (KARRI; SAHU, 2018).

O critério de informação de Akaike (*AIC*), Equação (16), é uma análise estatística bem estabelecida, a qual leva em conta ambos, o *SSE* e o número de parâmetros do modelo, onde a curva melhor ajustada tem o menor valor de *AIC* (ANDERSON; BURNHAM, 2002).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (X_{i,exp} - X_{i,mod})^2}{\sum_{i=1}^N (X_{i,exp} - \bar{X}_{i,exp})^2} \quad (12)$$

$$R_{adj}^2 = 1 - \left(\frac{N-1}{N-NP} \right) (1 - R^2) \quad (13)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^N (X_{i,exp} - X_{i,mod})^2 \quad (14)$$

$$SAE = \sum_{i=1}^N |X_{i,mod} - X_{i,exp}| \quad (15)$$

$$AIC = N \ln \left(\frac{SSE}{N} \right) + 2NP + \frac{2NP(NP+1)}{N-NP-1} \quad (16)$$

onde N é o número de pontos de dados, NP é o número de parâmetros, $X_{i,mod}$ e $X_{i,exp}$ são os dados obtidos utilizando os valores estimados e experimentais, respectivamente, e $\bar{X}_{i,exp}$ o valor médio dos dados experimentais.

3 RESULTADOS

Os resultados desta tese estão apresentados na forma de dois artigos:

Artigo 1: **An approach to assess and identify polymers in the health-care waste of a Brazilian university hospital.** Autores: Joana B. Lourenço, Thiana S. Pasa, Daniel A. Bertuol and Nina P. G. Salau. O artigo foi publicado em 2020 no periódico *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, Qualis A2, na área de engenharias II. DOI: 10.1080/10934529.2020.1744405.

Artigo 2: **Kinetic parameter estimation of nonlinear reaction models applied to the thermal degradation of health-care waste polymers.** Autores: Joana B. Lourenço, Daniel A. Bertuol, Nina P. G. Salau. O artigo foi submetido em 2020 para publicação no periódico *Thermochimica Acta*, Qualis A1, na área de engenharias II.

3.1 AN APPROACH TO ASSESS AND IDENTIFY POLYMERS IN THE HEALTH-CARE WASTE OF A BRAZILIAN UNIVERSITY HOSPITAL

Joana B. Lourenço^{1,2}, Thiana S. Pasa³, Daniel A. Bertuol¹ and Nina P. G. Salau¹

¹*Chemical Engineering Department, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Brazil;*

²*Material Engineering Department, Universidade Franciscana, Santa Maria, Brazil;*³*Hospital Universitário de Santa Maria, Santa Maria, Brazil.*

Abstract

This work presents the health-care waste (HCW) management and an approach to assess and identify polymers in a General Surgery Unit - Internment Service (GSU) of a Brazilian university hospital, to estimate the main polymers presenting in medical devices that are consumed during a year, discarded either as infecting (Group A) or as scarifying residue (Group E). Among the waste produced from the medical devices, 3.14 ton (98.79%) were composed of polymers (63.06% of plastics and 35.73% elastomers) while around 0.03 ton (1.21%) by metals. The proposed approach is composed of 4 steps: 1) Collecting data about consumed medical devices to be categorized into the residues Groups (A and E); 2) Identifying the polymeric composition with information provided by suppliers; 3) Characterizing the polymer functional groups by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and 4) Determining the polymer melting point by Differential Scanning Calorimetry (DSC). According to the results, the analyzed HCW was composed mainly of polypropylene (80.88 %), high-density polyethylene (5.28 %), polystyrene (4.51 %), and cellulose (3.58 %), from a total of 11 different polymers.

KEYWORDS: health-care waste assessment; hospital; polymers; Fourier-Transform Infrared Spectroscopy; Differential Scanning Calorimetry.

Introduction

From all worldwide Health Care Waste (HCW), between 75% and 90% are comparable to domestic waste, whilst the remaining are hazardous and potential environmental and health risks^[1]. The HCW can be dangerous, toxic, lethal, and transmit diseases. The physical injuries caused by sharps needles are the major problem of this waste since it contributes to the spread of infectious diseases^[2]. In addition, the infected HCW has higher disposal costs when compared with those that are not infected^[3].

In Brazil, 4,518 cities have a system of HCW collection, treatment, and final disposal, which account for about 256,941 ton of this waste and, therefore, 1.2 kg of HCW per capita per year. Currently, the annual treatment capacity of the country is around 367,665 ton per year.

From all HCW collected, 47.6% are incinerated, 27.6% are sent to other destinations, like landfills, septic tanks, and dumps, without previous treatment, 22.1% are autoclaved and the remaining 2.7% are treated by microwave. In the State of Rio Grande do Sul, 5,154 ton per year of HCW are collected and the annual recycling capacity is 23,360 ton per year ^[4].

HCW in Brazil is classified into five groups, in agreement federal legislation ^[5,6]:

Group A: residues with the presence of biological agents, like cultures of microorganisms, transfusion bags containing blood and anatomical parts;

Group B: wastes containing flammable, corrosive, reactive or toxic chemicals such as hormones, antiretroviral, sanitizing wastes, disinfectants, and laboratory reagents;

Group C: materials containing radionuclides from nuclear medicine and radiotherapy services;

Group D: wastes compared to household waste, such as sanitary paper, disposable diaper and food leftovers;

Group E: scarifying materials such as razor blades, needles, scalpels, glass ampoules, broken glass, and similar materials.

Although the incineration method is the most used in Brazil, it produces toxic gas emissions, often containing cadmium, hexavalent chromium, lead, mercury, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans ^[7,8]. Moreover, the HCW contains a higher plastic content, generally greater than those found in municipal solid waste ^[9].

There are several alternatives to the HCW plastic recycling, which would avoid the incineration, such as the use of polyvinyl chloride (PVC) in the production of hoses and floors ^[10], polypropylene (PP) and polyethylene (PE) in flooring ^[11], and the use of recycled medical devices to make sharps collectors ^[12]. Energy recovery mechanisms are also widely used to treat the HCW. For instance, heavily contaminated waste can be feed into a catalytic process to obtain gases containing valuable hydrocarbons ^[13] or transformed in synthesis gas to produce energy ^[14]. The polymers presented in the HCW can be transformed in liquid fuels with chemical and physical properties closer to those of commercial fuels like diesel and petrol^[15-17], with a lower heating value (LHV) of $19.1 \cdot \text{MJ kg}^{-1}$ ^[18]. Furthermore, the metal, carbon black and glass can be recovered as by-products ^[17].

To evaluate the HCW generation rates and quantities is essential to apply a waste management system in the hospitals ^[19]. Moreover, the assessment and identification of recyclables materials in HCW could support in developing innovative technologies to categorize, sterilize and reuse these materials ^[20]. The first step in the recycling process is the categorization of plastics and their classification, with proper instrumentation for identification of plastics, which is challenging under industrial conditions where there is an economical trade-

off between fraction purity, recovery, and capacity [21]. In view of the polymer identification, there is a great variety of methods available, most often through Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), thermal study (DSC), and sample techniques (identification using standardized codes and burning test)[22].

An important study about plastics identification from HCW was conducted by [3], considering facilities, laboratories, operating rooms, and cafeterias as the major sources of plastic wastes generated by hospitals. The average plastic content of all medical wastes was about 30% by weight. The information on the plastic composition was obtained through the records of plastics purchased by the hospitals, reports from hospital authorities, medical suppliers, and medical plastic recycling companies, besides using the codes of the Society of the Plastics Industry. The relative compositions and types of plastic wastes found can be summarized as blood bags (PVC), sharps (PP and PE), tubing (PVC and HDPE), gloves (PVC, PP, and PS), packaging (PVC, PE, and PS), health kits (PVC), and nursery items (PE and PP). The percentage of each medical device was identified and weighed, although not as a function of the polymer composition.

The manufactures information approach was also applied in the work of [11] to identify plastic types used in an operating suite from a hospital. The authors identified polymers such as PP (surgical instrument wraps), PE (saline and water ampoules, intravenous fluid bag), polyurethane (PU, present in anaesthetic trays), and PVC (oxygen masks, oxygen tubing).

In the thermolysis of syringes from HCW to produce liquid fuel, the presence of PP was endorsed by the use of the differential thermogravimetry (DTG) [23]. A medical transfusion tube, containing mainly PVC in composition, was evaluated in the work of [24], where the thermogravimetric analyzes (TGA) and the ultimate analyzes of the medical device were compared to literature data and pure PVC to confirm the presence of this polymer. The composition of plastic bottles and plastic infusion bags from a HCW were chosen to represent the plastic medical waste, mainly composed of PS and PP, identified using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) [25].

In a thermochemical conversion of polymer wastes from a hospital, a sample containing low density polyethylene (LDPE, 25%), high density polyethylene (HDPE, 37%), PP (33%) and PS (5%) were evaluated [13]. Representative components that are commonly present in HCW were selected in the work of [26], comprised of 13 different items, containing PVC, LDPE, natural rubber, cellulose, and so on. In the work of [27], pyrolytic oil was obtained by the thermal pyrolysis of a plastic-based HCW, consisted of PE and PP as the main component. However, none of these works mentioned the methodology for polymer identification.

Although some works that dealt with the identification of polymers in the HCW can be identified in the literature, there is a lack about studies focusing on the HCW management and polymer identification and recycling to avoid HCW disposal, which demands high costs and landfill space. Here, only the work of [3] has taken this issue into account. Therefore, a systematic approach to identifying plastics in the HCW, which should be the first step to propose a recycling strategy, is still an uncovered issue.

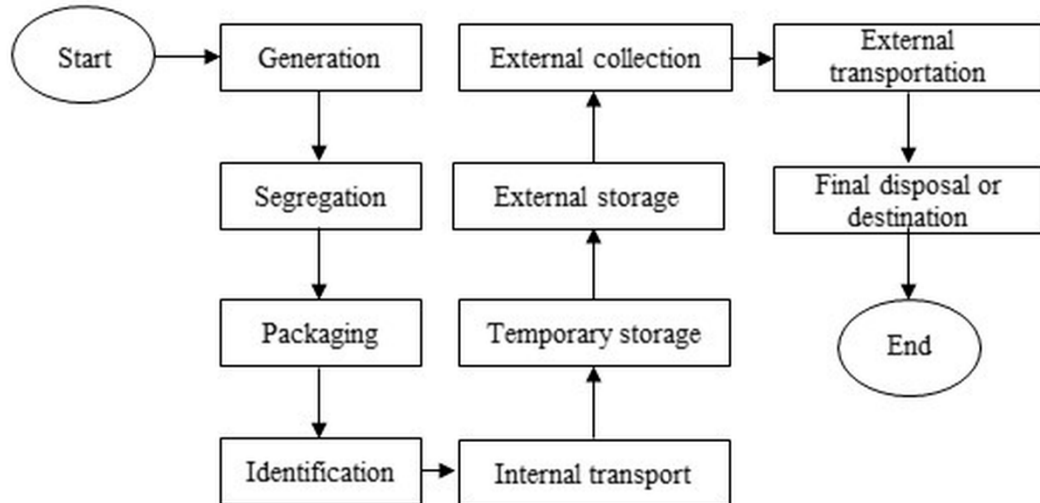
Therefore, the objectives of this work are: (a) to present a sequence of steps for the HCW management for Group A and Group E, applied in a Brazilian university hospital in the city of Santa Maria; (b) to propose a method to assess and identify polymers in this HCW, consisted of 1) Collecting data about consumed medical devices to be categorized into the residues Groups (A and E); 2) Identifying the polymeric composition with information provided by suppliers; 3) Characterizing the polymer functional groups by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and 4) Determining the polymer melting point by Differential Scanning Calorimetry (DSC); and (c) to determine recycling strategies to reduce this HCW disposal, preventing environmental damage and saving resources.

Materials and method

In Brazil, 4267 private and 2435 public hospitals have a capacity of 260,695 and 149,530 hospital beds, respectively [28]. Among the public hospitals, 50 are Federal University Hospitals that are linked to 35 Federal Universities in Brazil [29]. This work was conducted in the Santa Maria Federal University Hospital (HUSM), located in Santa Maria city, Rio Grande do Sul state, Brazil. Due to their size and complex organizational structure, only the General Surgery Unit - Internment Service (GSU) was chosen for this study, because it is the largest unit, produces residues of all groups and allows their delimitation.

The HCW management follows a sequence of steps up to the final disposal or destination, as presented in Figure 1. These steps are defined in Brazilian legislation [5,6] and applied at GSU, conforming to the materials and their respective characteristics.

Figure 1 - A sequence of steps for health-care waste (HCW) management based on Brazilian legislation applied in hospitals [5,6]



Group A is identified by the symbol of infecting substance labels in white background with drawing and outlines in black [5]. White bags of 30 L, 50 L, and 100 L are used, which are after placed in containers of washable material, puncture, rupture, and leakage resistant, covered with an opening system, rounded corners and tipping resistant.

Group E is identified by the symbol of biologic risk, labels with a white background with drawing and outlines in black, plus the inscription “Scarifying residue” [5]. They are discarded separately in generation place, immediately after their use, in a rigid container, puncture, rupture and leakage resistant, with cover, properly identified. In the GSU a rigid yellow cardboard container with a security lock and infecting symbol is used [30].

The internal collection is performed inside the GSU and consists of collection and transportation to the “Waste Room” of HUSM for temporary storage. Each floor of the hospital has one. Subsequently, internal transportation is carried out in a mobile container with a capacity of 400 L, where all Groups are allocated in specific packages.

Currently, a private company is in charge of transportation of the HCW of Group A and Group E from HUSM to a company located in São José dos Pinhais, Paraná state, which is around 860 km far away. Group A residues are weighted in mass units (kg), whilst Group E in volume (L), according to the private company pricing policy for disposal.

There, the HCW is autoclaved and sent to the industrial landfill of the company, an expensive operation without recycling opportunities.

To identify the polymers presented in the HCW, data from the medical devices consumed in the GSU, which are provided from the Warehouse Service (WS) and Warehouse for Health Products (WHP) were assessed during the period of a year, from August 1st, 2018 to July 31st, 2019. The proposed methodology is shown in Figure 2.

In this work, only materials containing polymer in their composition and with a consumption larger than 1000 units per year, discarded in Groups A and E from the GSU, were assessed. Materials of Groups B, C, and D were not considered in this work because Group B has a non-systematic generation [31], Group D is currently recycled or suited as general waste and Group C is considered a residue only after their decay time when it needs to be reclassified [5].

Collecting data about consumed medical devices to be categorized into the residue's groups

Data from WS and WHP were collected and assessed to determine the number of medical devices consumed in the GSU in accordance with the delimitation aforementioned. HUSM gently donated three brand new samples of each item, since the hospital has no autoclave for decontamination of the post-consumer medical devices, which could also be used to determine the medical devices presented in the HCW. Although some medical devices are also composed of elastomeric polymers, only plastic polymers were chosen to be identified.

The polymeric composition of the medical devices was determined by the package information. If the polymeric composition was not detailed in the package, this information was either searched on websites or was informed by suppliers. In the case of unfulfilled or doubtful information, the identification was made by laboratory techniques.

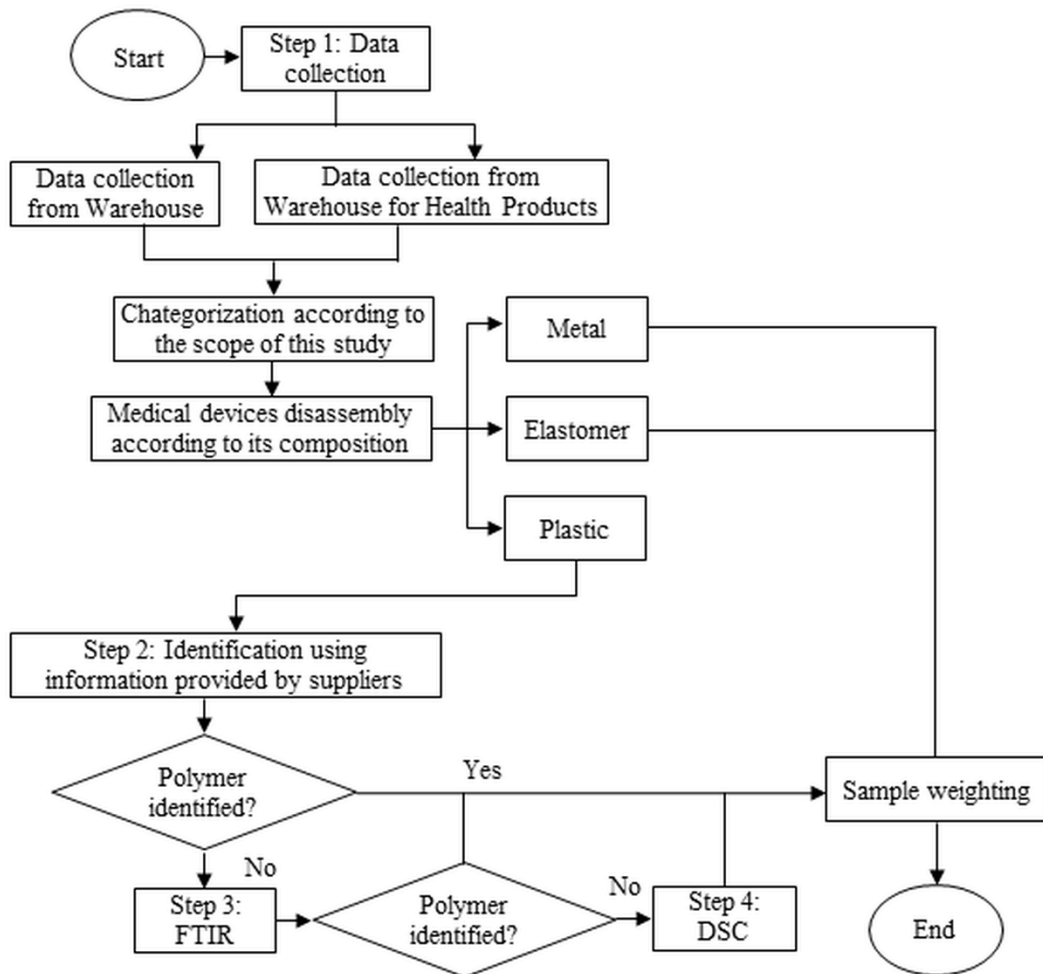
Characterization of the polymer functional groups by FTIR

Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) has great applicability in the qualitative characterization of chemical structures of polymers [32–36]. The resulting spectrum is related to the wavenumber to the transmittance, producing characteristic peaks, allowing the identification of the functional groups which characterize a specific compound [34,37].

FTIR spectra of the not identified polymers were recorded on a Shimadzu, IRPrestige-21, Japan. The samples were finely ground using a waterproof paper (Norton, T216, number 80, Brazil), and 0.5 to 1 mg of the powder obtained were mixed with approximately 100 mg of

KBr (Pike Technologies, FT-IR grade, United States) in an agate mortar. These mixtures were compressed into pellet forms under pressure of 80 kN in a Shimadzu, SSP-10A, Japan, for 10 min. The FTIR spectral analyzes were performed within the wavenumber range of 500-4500 cm^{-1} for 45 scans at a spectral resolution of 2 cm^{-1} , recorded at room temperature.

Figure 2 - The proposed methodology to assess and identify polymers in the health-care waste (HCW) in a General Surgery Unit - Internment Service (GSU) of a Brazilian university hospital.



Identification of polymeric composition from information provided by suppliers

Determination of the polymer melting point by DSC

Polymers, such as high density polyethylene (HDPE), linear low density polyethylene (LLDPE), and low density polyethylene (LDPE), present very similar spectra by FTIR, which

causes great difficulty in their identification [34,38]. The major difference among PE grades is their degree of branching, number, and size of ramifications [38]. In DSC analyzes it can be observed a peak between 126 °C and 135°C for HDPE, at 126°C for LLDPE and between 105 and 118°C for LDPE [39], which can be used to discriminate these polymers.

DSC tests were performed on a Shimadzu, DSC-60 Plus, Japan. Samples of 10 mg were encapsulated in aluminum pans and treated at a heating rate of 20 °C/min with nitrogen as carrier gas at a flow rate of 50 mL/min. They were heated from ambient temperature to 300°C to erase any previous thermal history and, then, cooled to ambient temperature and heated again to 300 °C. Melting temperature was obtained from the second melting endotherm [40].

Results and discussion

During the period of August 1th of 2018 to July 31th of 2019, a total of 123,134 and 17, 248 patients were cared for in the HUSM and the GSU, respectively. The HUSM produced 141.46 ton of Group A and 76.74 L of Group E HCW (1.15 kg of Group A and 0.62 L of Group E per patient), while in the GSU, 11.90 ton of Group A and 7.82 L of Group E HCW (0.69 kg of Group A and 0.45 L of Group E per patient). The results obtained using the proposed methodology to identify the polymers are presented in Table 1. Considering the medical devices assessed in this work, 3.14 ton (98.79%) are composed of polymers (63.06% of plastics and 35.73% elastomers), besides 0.03 ton (1.21%) of metals were identified.

Collecting data about consumed medical devices to be categorized into the residue's groups

Considering the scope of this study, 371 different items of medical devices are consumed in GSU, as reported by the list provided by WS and WHP. Among these items, only 32 could satisfy the chosen criterion. All samples were numbered from 1 to 32 in the following figures and tables. Photos of these items are presented in the Supporting Materials (Part A). Figure 3 illustrates a medical device, before and after the disassembling process, made with plier and shear. With the medical devices separated, each item was weighted to determine the mass composition, considering metal, elastomers, and plastics. The plastic part was selected to be characterized in the sequence.

Identification of polymeric composition from information provided by suppliers

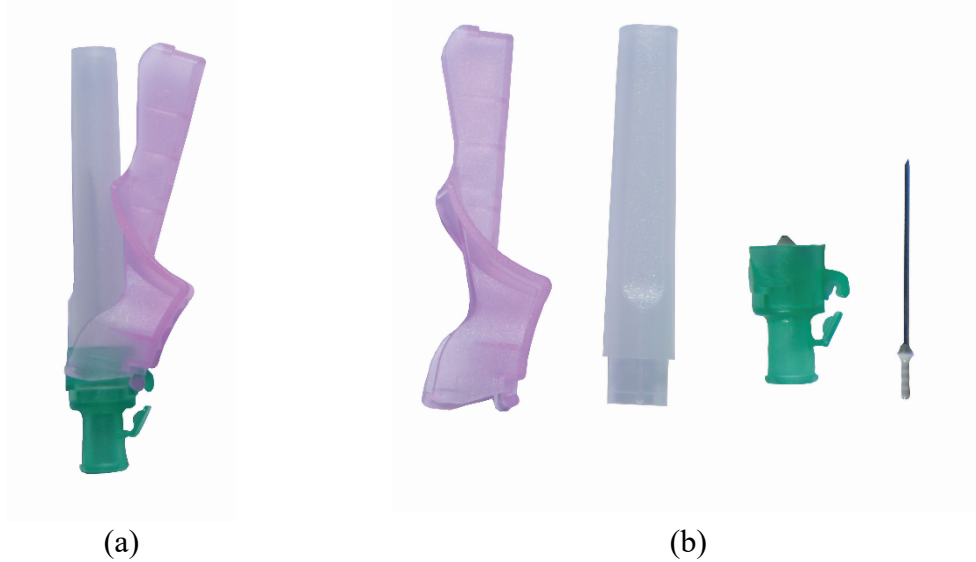
The package composition information is not necessary when the materials are not recyclable, as stated in Brazilian legislation [41]. Using only medical devices package information, seven items (21.88%) had their polymeric composition identified (Table 1). As reported by the package information, sample 30 contains PE, though no information about PE grade was found. Finding information on websites or directly asking for the suppliers, more ten items were identified exclusively by this approach (31.25%). Using a combination of the information from packages and form contact with suppliers, one more item could be identified. Thus, 18 items out of 32 (56.25%) were identified in this step.

Table 1 - Medical devices evaluated from August 1st, 2018 to July 31st, 2019 in the GSU and the materials composition determined using the methodology proposed

	Medical device	Units	Group ⁵	Plastics identified in this study (kg)										Elastomer	Metal			
				PP	HDPE	PS	Cellulose	ABS	PET	PVC	EVA	PC	PU			LDPE		
1	Isopropyl alcohol (70%) wipe sachets ³	149100	A															
2	Disposable needle (1.2 x 40 mm) ³	89050	E	56.99													28.33	
3	Sterile disposable syringe (10 mL) ²	85049	A	605.55													55.28	
4	Disposable needle for medication aspiration (1.2 x 25 mm) ³	38556	E	22.75													5.01	
5	Disposable sterile lancet ³	38000	E	81.54													0.54	
6	Sterile disposable syringe (20 ml) ²	33550	A	399.58													48.98	
7	Disposable needle with safety dispositive 13 x 0.45mm ²	23330	E	37.33													0.47	
8	Sterile disposable syringe for insulin ²	20250	A	50.02													2.23	
9	Sterile disposable syringe <i>luer lock</i> beak (5 mL) ²	16450	A	73.86													7.07	
10	Gynecological Disposable Glove, unique size ¹	8750	A								17.68							
11	Equipment for parenteral infusion, 15 µm ³	8305	B/E			90.36												
12	Disposable needle with safety dispositive (0.8 x 25 mm) ³	8300	E	19.92													0.58	
13	Sterile disposable syringe <i>luer lock</i> beak (3 mL) ²	6450	A	19.16													1.16	
14	Volumetric infusion pump equipment with particle filter of 15 µm ³	5505	B/E					35.84										
15	Disposable syringe sterile slip beak (20 mL) ²	4925	A	50.88													7.09	
16	Peripheral intravenous catheter (caliber 20 G x 1¼) ^{3,2}	4451	E	5.54				3.96					0.09				0.62	
17	Disposable needle with trifacet and shear bevel (1.6 x 40 mm) ³	4214	E	2.74													1.39	
18	Urine collector, 80 mL ^{3,4}	4105	A	18.97	10.14													
19	Tracheal aspiration probe 12 ¹	2980	A							12.99								
20	Peripheral intravenous catheter (caliber 22 G x 1") ^{3,2}	2675	E	3.42				2.39					0.03				0.29	
21	Three-Way Tap, to intravenous infusion ²	2220	A		4.68							3.89						
22	Ambidextrous disposable glove, small size ¹	2063	A														1000.68	
23	Adapter for serum flasks ²	2016	E		0.87			5.46							0.87			
24	Chemotherapy apron size G ^{2,1}	1970	A	160.22	90.13													
25	Hypoallergenic adhesive tape, 25 mm x 10 m ¹	1943	A				32.47											
26	Ambidextrous disposable glove, medium size ¹	1812	A														9.65	
27	Peripheral catheter fixator, 7 cm x 9 cm ^{3,1}	1502	A									1.78						
28	Disposable razor ³	1282	E	10.55													3.76	
29	Hypoallergenic adhesive tape, 50 mm x 10 m ¹	1252	A				39.30										0.96	
30	Disposable electrode for electrocardiogram ^{1,3,4}	1170	A				0.06					0.18	0.17				0.30	
31	Tracheal aspiration probe 14 ¹	1110	A							6.15								
32	Disposable needle with safety device (0.7 x 25 mm) ²	1100	E	2.62													0.08	
Total (kg)				1621.62	105.82	90.36	71.83	47.66	23.86	19.14	17.68	3.89	2.08	1.04	1135.91	38.56		
Total of the polymers analyzed in the medical devices (%)				80.88	5.28	4.51	3.58	2.38	1.19	0.95	0.88	0.19	0.10	0.05				

¹Packing information's; ²Contact with suppliers or a research in this companies' website; ³FTIR; ⁴DSC; ⁵According to Brazilian legislation [^{5,6}].

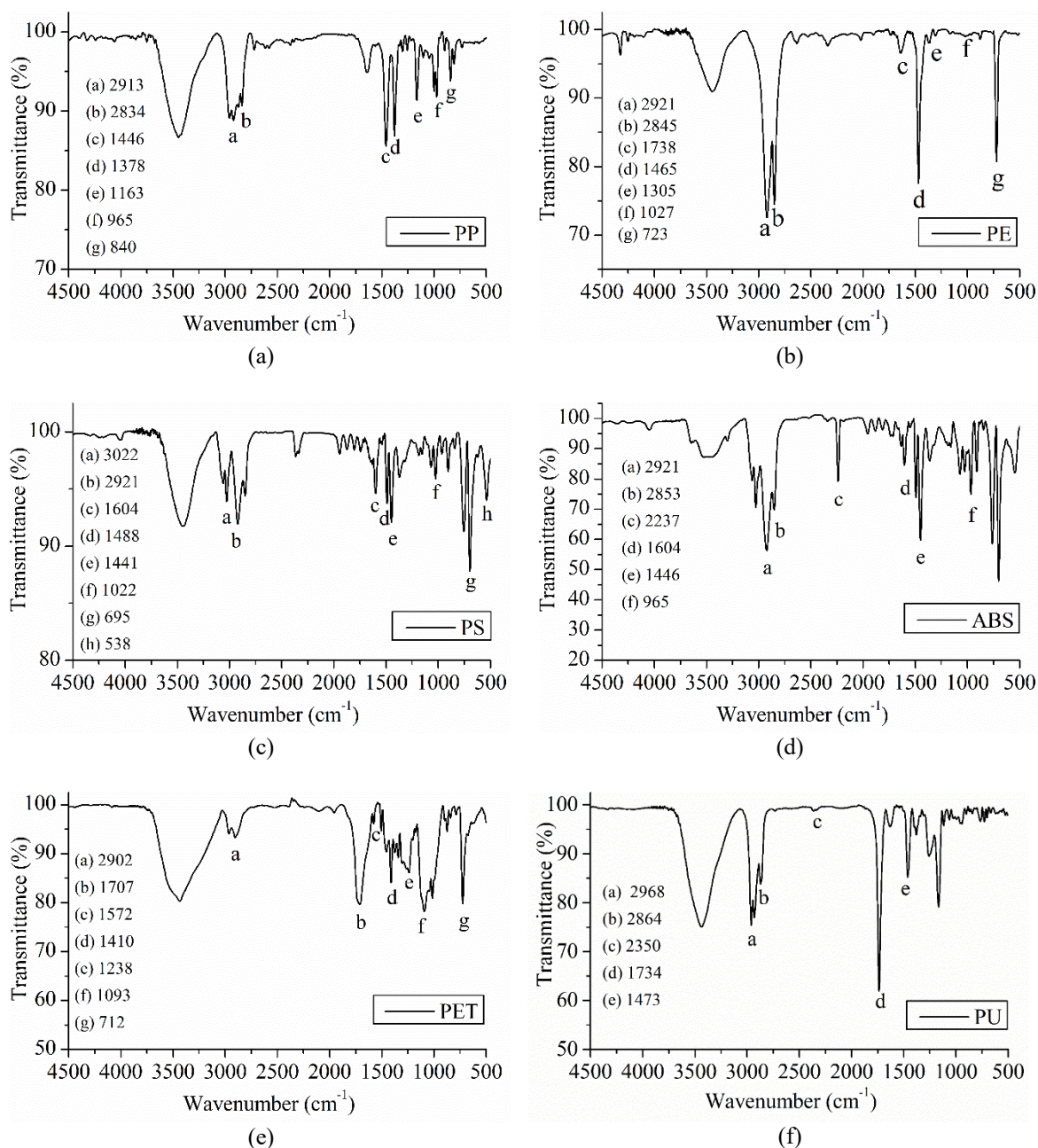
Figure 3 - Example of medical devices disassembly conforming to its material composition. (a) Sample 10 is the medical device before the disassembling and (b) after. After separation, each item is weighted to determine the mass composition of metal, elastomers and plastics.



Characterization of the polymer functional groups by FTIR

Examples of the FTIR spectra obtained in the characterization of functional groups of the six polymers identified in the medical device samples are illustrated in Figure 4. FTIR spectra obtained in the identification of all the medical devices are presented in the Supporting Materials (Part B), along with the FTIR spectrum of the waterproof paper used to produce the polymer powder. Bands near 3448 cm^{-1} and 1639 cm^{-1} are usually present in the FTIR spectra, corresponding to moisture, which is usual for the pressed disk technique with KBr, whilst the peak near 2350 cm^{-1} is characteristic of CO_2 , due to the air presented in the sample compartment [42–44]. The moisture could be reduced by heating the samples for 5 h at $60\text{ }^\circ\text{C}$ [36] and the presence of moisture and CO_2 can be avoided using vacuum [38]. However, the FTIR spectra were obtained without such techniques, which are more time consuming [38]. Thus, they were not applied in this work. Regardless, due to the importance of this issue, the FTIR spectra of sample 3, using the pressed disk technique, was obtained by the comparison of different techniques: (a) without the use of any technique to avoid moisture or carbon dioxide presence, (b) using vacuum and (c) using a drying process. The results were shown in the Supporting Materials (Part C).

Figure 4 - Examples of FTIR spectra produced from the polymer identified at GSU: (a) PP, (b) PE, (c) PS, (d) ABS (e) PET and (f) PU¹.



¹PP: sample 2; PE: sample 18; PS: sample 11; ABS: sample 14; PET: sample 1; PU: sample 27, numerated according to Table 1.

Analyzing the FTIR spectra for the polyethylene terephthalate (PET) identification, the (CH₂) groups are seen at 2902 cm⁻¹ and 1410 cm⁻¹. The carbonyl stretching vibration (C=O) appear at 1707 cm⁻¹ and the phenyl groups at 1572 cm⁻¹. The (C-O) stretching vibrations are visible at 1238 cm⁻¹ and 1093 cm⁻¹ and the benzene rings absorption at 712 cm⁻¹ [45,46].

On the PP FTIR spectrum, the (C-H) stretching vibration appears at 2913 cm^{-1} and 2843 cm^{-1} , the (CH₂) bend at 1446 cm^{-1} and the (CH₃) bend at 1378 cm^{-1} . The (C-H) bend, the (CH₃) rock and the (C-C) stretching vibrations are seen at 1163 cm^{-1} . The absorption band of the (CH₃) rock, (CH₃) and (CH) bend are visible at 965 cm^{-1} . The (CH₂) rock and (C-CH₃) stretching can be seen at 840 cm^{-1} [34,39,47].

For the PS, the band assignable to the (C-H) aromatic stretching is identified at 3022 cm^{-1} . The (C-H) stretching is seen at 2921 cm^{-1} . The aromatic ring stretching is visible at 1604 cm^{-1} and 1488 cm^{-1} . The (CH₂) bend at 1441 cm^{-1} , the aromatic (C-H) bend at 1022 cm^{-1} , the aromatic (C-H) out-of-plane bend at 695 cm^{-1} and the aromatic ring out-of-plane bend is seen at 538 cm^{-1} [34,39,47].

For the acrylonitrile butadiene styrene (ABS), the symmetric and asymmetric deformation of (CH₂) groups appear at the band at 2921 and 2845 cm^{-1} . The (C≡N) bond at 2237 cm^{-1} , the styrene moieties at 1604 cm^{-1} , the (CH₂) bend at 1456 cm^{-1} and the trans-2-butene-1,4-diyl moieties at 962 cm^{-1} [48,49].

The polyurethane (PU) presents the (CH₂) stretching at 2968 cm^{-1} and 2864 cm^{-1} . The stretching vibration absorption of the (NCO) group is seen at 2350 cm^{-1} . The band at 1702 cm^{-1} corresponds to the hydrogen bonding between NH and C=O groups of the soft segments of urethane linkage and the (CH₂) vibration at 1473 cm^{-1} [34,50,51].

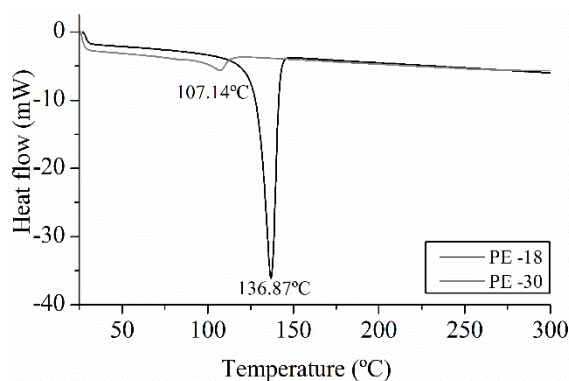
The presence of PE was also verified by FTIR, for sample 18 and 30, through the (C-H) stretching peaks at 2917 cm^{-1} and 2862 cm^{-1} , to (CH₂) bend at 1457 cm^{-1} and the (CH₂) rock vibration at 714 cm^{-1} [39,47]. As the PE grade could not be identified by FTIR, these samples were subjected to DSC analyzes.

Only by FTIR, 9 items out of 32 were identified (28.12%). Combining FTIR with the step of subsection 5.2, the other 3 items could be classified. Therefore, at this point (with steps of subsections 5.2 and 5.3) 93.75% of medical devices were identified.

Determination of the polymer melting point by DSC

DSC was applied to distinguish PE grades of the 2 remaining samples and the results were presented in Figure 5. The peak of 136.87°C was found for sample 18, which can be attributed to HDPE. The peak of 107.14°C , for sample 30, is typical of LDPE [39]. Thus, with DSC, 2 items out of the 32, i. e. 6.25% of the medical devices, were finally identified.

Figure 5 - DSC curves of samples 18 and 30, classified as PE.



Composition analyzes of the HCW medical devices

From the 32 medical devices assessed, 11 different polymers were identified, composed mainly by polypropylene (80.88 %), HDPE (5.28 %), PS (4.51 %), cellulose (3.58 %), ABS (2.38 %) and PET (1.19%). Other polymers were found in small quantity (less than 1%): PVC (0.95 %) EVA (0.88%), PC (0.19%), PU (0.10%), LDPE (0.05%).

The main strategy for polymer identification was the information obtained from suppliers (56.25%), followed by FTIR (28.12%), and DSC (6.25%). The remaining percentage was found using a combination of the techniques.

PP was the major polymer identified in the present study, being the syringes are the main source of this polymer (70.24%). The syringes evaluated in this work are composed of 90.34% of PP and 9.66% of elastomers. Considering only this material, 1139.05 kg of PP could be recycled in a year only in the GSU. The PP was also found in the needle, catheter, urine collector, and mask, among other widely consumed items. Comparatively, in the work of [3], the plastic syringes have also contributed as the highest proportion of total plastic in the HCW (21%).

The PP has good properties for medical applications, as chemical and temperature resistance [52], alongside a well-determined recycling process [53]. Also, the LHV of PP is 41 MJ kg⁻¹[54], a value very similar to those of diesel, which demonstrates the potential of this polymer to produce valuable fuels [11,13,15].

HDPE was recognized in the three-way tap, urine collector, chemotherapy apron size and the adapter for serum flasks. LDPE was only employed in the disposable electrode for electrocardiograms. Both polymers can be used for energy recovery by thermocatalytic degradation or pyrolysis, with a LHV of 37.1 MJ kg⁻¹ and 40.8 MJ kg⁻¹, respectively^[52-54].

PS was only found in the equipment for parental infusion. This polymer is not recommended to be handle in high temperature, e.g. in an autoclave or steam sterilization [55], however, it can be recycled, reincorporated to different materials production [56], and also be a fuel surrogate (LHV of 38.6 MJ kg⁻¹) [11,13,15,54].

Cellulose was the only natural polymer found in the HCW, used as raw material to produce the viscose rayon for the hypoallergenic adhesive tape. Furthermore, a cellulose gel is used in the disposable electrode for electrocardiograms. The viscose rayon can be used for energy recovery strategies as pyrolysis, presenting a lower LHV value of 16.3 MJ kg⁻¹[57].

ABS was identified in catheters and the volumetric infusion pump equipment. It is a low-cost material and has good processability, allowing recycling [58].

PVC was determined only in the tracheal aspiration probe of different diameters. The environmental impact of this polymer incineration in concern because of the production of chlorine and volatile organic compounds [59]. Therefore, this polymer should be separated during the HCW recycling [21]. Since the information about plastics composition in the HCW can be used to prioritize the type of polymers in medical devices [3], PVC should be eliminated or replaced in the HCW.

Considering that PP is the major identified polymer in this work (80.88%, %), it may be the first polymer to be considered for recycling. It is well known that the HCW has great potential to be infected and hence such wastes are generally not considered for recycling because the Brazilian legislation prohibits this practice[5]. To change this reality, recycling should be considered with permission of the regulations concerning medical wastes [3]. Moreover, due to the diversity of polymers found in HCW, consisted of 11 different polymers, which may require a complex separation mechanism of these polymers. Thus, this process may not be feasible. Many hospitals are trying to use a more homogeneous material to simplify polymer recycling [3].

PP, HDPE, PS, and cellulose corresponds to 94.25% of all polymers found in this study and have the LHV between 16.3 MJ kg⁻¹ and 41 MJ kg⁻¹. Considering the heterogeneity of the identified polymers as well as the LHV of the main polymers, the best strategy to recycle the HCW polymers is the pyrolysis as an energy recovery mechanism to obtain liquid fuel [15,25,27]. According to the results of this work, it is possible to establish the best operating conditions to an efficient pyrolysis process, determining the degradation kinetic and the LHV of the known polymer mixture, which is utmost important to evaluate technical and economic feasibility of this recycling process.

Conclusion

An approach to assess and identify polymers in the HCW of a Brazilian university hospital was presented in this study. Although the comparison among the different studies about plastics in the HCW is seen as a very difficult task, mainly because of the diversity of the materials found in HCW as well as the management of this type of waste, the proposed methodology for polymer identification can be applied in any hospital worldwide, using the systematic combination of information provided by suppliers, FTIR and DSC techniques.

Due to the polymers diversity found in the HCW, which may require a complex separation mechanism for recycling, besides of considering HCW as an infected waste, the energy recovery mechanisms using the pyrolysis process to produce liquid fuels is seen as the best strategy to recycle such waste. The liquid fuel could be used in the boilers of the hospital, avoiding disposal costs and making better the use of the polymers found in the medical devices, saving environmental and financial resources. Therefore, a future direction of the current work is to determine the kinetic parameters of the polymer mixture of HCW found in this study and then evaluate the conversion of such polymer mixture into an alternative fuel by an efficient pyrolysis process, which may have technical and economic feasibility.

References

- [1] WHO. Safe management of wastes from health-care activities. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data: World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2014; 308 pp.
- [2] Gold, K.; N., R.; N., M.S.; E., C.D. Analysis: the impact of needle, syringe, and lancet disposal on the community. *J. Diabetes Sci. Technol.* **2011**, *5*(4), 848–850.
- [3] Lee, B.K.; Ellenbecker, M.J.; Moure-Eraso, R. Analyses of the recycling potential of medical plastic wastes. *Waste Manag.* **2002**, *22*(5), 461–470.
- [4] ABRELPE. Overview of solid waste in Brazil: 2017. Brazilian Association of Public Cleaning Companies and Special Waste. 2018.
- [5] ANVISA. National Health Surveillance Agency. Resolution No. 222, March 2018. (Regulates the good practices of Healthcare waste and gives other arrangements). http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/3427425/RDC_222_2018_.pdf/c5d3081d-b331-4626-8448-c9aa426ec41. 2018.
- [6] CONAMA. National Environmental Council. Resolution No. 358, April 2005. (Adopts provisions concerning treatment and disposal of waste of healthcare services). <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=462>> (accessed August 2018). 614–621. 2005.

- [7] Chen, Y.; Ding, Q.; Yang, X.; Peng, Z.; Xu, D.; Feng, Q. Application countermeasures of non-incineration technologies for medical waste treatment in China. *Waste Manag. Res.* **2013**, *31*(12), 1237–1244.
- [8] Glasser, H.; Chang, D.P.Y.; Hickman, D.C. An analysis of biomedical waste incineration. *J. Air* **2012**, *41*, 1180–1188.
- [9] Qi, Y.; He, J.; Li, Y.; Yu, X.; Xiu, F.R.; Deng, Y.; Gao, X. A novel treatment method of PVC-medical waste by near-critical methanol: Dechlorination and additives recovery. *Waste Manag.* **2018**, *80*, 1–9.
- [10] Bezuidenhout, D. *In Health Care without Harm – A Case for the Recovery and Recycling of PVC Waste from the Health Care Environment*, Proceedings of the 20th WasteCon Conference: South Africa, 2014.
- [11] McGain, F.; Clark, M.; Williams, T.; Wardlaw, T. Recycling plastics from the operating suite. *Anaesth. Intensive Care* **2008**, *36*(6), 913–914.
- [12] BD; Healthcare Solutions. *BD ecoFinity® Life Cycle Solution Environmental Life Cycle Analysis (LCA)*. BD and WM Healthcare Solutions: New York, 2011.
- [13] Huang, W.C.; Huang, M.S.; Huang, C.F.; Chen, C.C.; Ou, K.L. Thermochemical conversion of polymer wastes into hydrocarbon fuels over various fluidizing cracking catalysts. *Fuel* **2010**, *89*(9), 2305–2316.
- [14] Ceconello, A.L. Disposition introduced in polymer fusion reactor. BR 202016001460-9 U2. 2016.
- [15] Dash, A. Study on the Thermal Pyrolysis of Medical Waste (Plastic Syringe) for the Production of Useful Liquid Fuels, 2012.
- [16] Xinlei, W.; Qi'an, Z.; Dong, K.; Jun, G. Integral type medical waste recovery system is smelted in pyrolysis. CN20162349357U 20160422. 2016.
- [17] Dong, L. Cracking and oil refining equipment for medical waste. CN20142551348U 20140924. 2015.
- [18] Bujak, J. Experimental study of the lower heating value of medical waste. *Polish J. Environ. Stud.* **2010**, *19*(6), 1151–1158.
- [19] Hamoda, H.M.; El-Tomi, H.N.; Bahman, Q.Y. Variations in hospital waste quantities and generation rates. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **2005**, *40*(2), 467–476.
- [20] Caniato, M.; Tudor, T.; Vaccari, M. International governance structures for health-care waste management: A systematic review of scientific literature. *J. Environ. Manage.* **2015**, *153*, 93–107.
- [21] Gondal, M.A.; Siddiqui, M.N. Identification of different kinds of plastics using laser-induced breakdown spectroscopy for waste management. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **2007**, *42*(13), 1989–1997.

- [22] Grigorescu, R.M.; Grigore, M.E.; Iancu, L.; Ghioca, P.; Ion, R.M. Waste electrical and electronic equipment: A review on the identification methods for polymeric materials. *Recycling* **2019**, *4*(32), 21.
- [23] Dash, A.; Kumar, S.; Singh, R.K. Thermolysis of medical waste (Waste syringe) to liquid fuel using semi batch reactor. *Waste and Biomass Valorization* **2015**, *6*(4), 507–514.
- [24] Deng, N.; Wang, W.W.; Cui, W.Q.; Zhang, Y.F.; Ma, H.T. Thermogravimetric characteristics and different kinetic models for medical waste composition containing polyvinyl chloride-transfusion tube. *J. Cent. South Univ.* **2014**, *21*(3), 1034–1043.
- [25] Qin, L.; Han, J.; Zhao, B.; Wang, Y.; Chen, W.; Xing, F. Thermal degradation of medical plastic waste by in-situ FTIR, TG-MS and TG-GC/MS coupled analyses. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *136*, 132–145.
- [26] Deng, N.; Zhang, Y. feng; Wang, Y. Thermogravimetric analysis and kinetic study on pyrolysis of representative medical waste composition. *Waste Manag.* **2008**, *28*(9), 1572–1580.
- [27] Som, U.; Rahman, F.; Hossain, S. Recovery of Pyrolytic Oil from Thermal Pyrolysis of Medical Waste. *J. Eng. Sci.* **2018**, *5*(2), H5–H8.
- [28] FBH; CNSaúde. Scenarios of hospitals in Brazil. <http://cnsaude.org.br/wp-content/uploads/2019/05/CenarioDosHospitaisNoBrasil2019CNSaudeFBH.pdf> (accessed Sep. 2019).
- [29] EBSEH. About the federal university hospitals. <https://www.ebserh.gov.br/hospitais-universitarios-federais> (accessed Sep. 2019).
- [30] HUSM. *Waste management plan of health care waste*. Unpublished result: Santa Maria, Brazil, 2017; 51 pp.
- [31] Moreira, A.M.M.; Günther, W.M.R. Assessment of medical waste management at a primary health-care center in São Paulo, Brazil. *Waste Manag.* **2013**, *33*(1), 162–167.
- [32] Achilias, D.S.; Kanellopoulou, I.; Megalokonomos, P.; Antonakou, E.; Lappas, A.A. Chemical recycling of polystyrene by pyrolysis: Potential use of the liquid product for the reproduction of polymer. *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*(8), 923–934.
- [33] Baeta, D.A.; Zattera, J.A.; Oliveira, M.G.; Oliveira, P.J. The use of styrene-butadiene rubber waste as a potential filler in nitrile rubber: order of addition and size of waste particles. *Brazilian J. Chem. Eng.* **2009**, *26*(1), 23–31.
- [34] Jung, M.R.; Horgen, F.D.; Orski, S. V.; Rodriguez C., V.; Beers, K.L.; Balazs, G.H.; Jones, T.T.; Work, T.M.; Brignac, K.C.; Royer, S.-J.; Hyrenbach, K.D.; Jensen, B.A.; Lynch, J.M. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Mar. Pollut. Bull.* **2018**, *127*(December 2017), 704–716.
- [35] Scheirs, J.; Kaminsky, W. *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. John Wiley & Sons: United Kingdom, 2006; 785 pp.
- [36] Suresh, S.S.; Mohanty, S.; Nayak, S.K. Composition analysis and characterization of waste

polyvinyl chloride (PVC) recovered from data cables. *Waste Manag.* **2017**, *60*, 100–111.

[37] Taoutaou, A.; Socaciu, C.; Pamfil, D.; Fetea, F.; Balazs, E.; Botez, C. New Markers for Potato Late Blight Resistance and Susceptibility Using FTIR Spectroscopy. *Not. Bot. Horti Agrobot. Cluj-Napoca* **2012**, *40*(1), 150–154.

[38] Gulmine, J. V.; Janissek, P.R.; Heise, H.M.; Akcelrud, L. Polyethylene characterization by FTIR. *Polym. Test.* **2002**, *21*(5), 557–563.

[39] Martienssen, W.; Warlimont, H. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer: Germany, 2005.

[40] Râpa, M.; Matei, E.; Ghioca, P.N.; Cincu, C.; Niculescu, M. Structural changes of modified polypropylene with thermoplastic elastomers for medical devices applications. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2016**, *30*(16), 1727–1740.

[41] ABNT. Brazilian Technical Standards Association. NBR 13230. (Packaging and packaging recyclable plastics - identification and symbology). 8. 2008.

[42] Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons: United States of America, 2005.

[43] Ehsani, M.; Borsi, H.; Gockenbach, E.; Bakhshandeh, G.R.; Morshedean, J. Modified silicone rubber for use as high voltage outdoor insulators. *Adv. Polym. Technol.* **2005**, *24*(1), 51–61.

[44] Grzabka-Zasadzinska, A.; Amietszajew, T.; Borysiak, S. Thermal and mechanical properties of chitosan nanocomposites with cellulose modified in ionic liquids. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *130*, 143–154.

[45] Bozaci, E.; Arik, B.; Demir, A.; Özdoğan, E. Potential use of new methods for identification of hollow polyester fibres. *Tekst. ve Konfeksiyon* **2012**, *4*, 317–323.

[46] Zhang, W.; Yi, X.; Sun, X.; Zhang, Y. Surface modification of non-woven poly (ethylene terephthalate) fibrous scaffold for improving cell attachment in animal cell culture. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2008**, *83*, 904–911.

[47] Asensio, R.C.; Moya, M.S.A.; Roja, J.M. de la.; Gómez, M. Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy. *Anal Bioanal Chem* **2009**, *395*, 2081–2096.

[48] Peydro, M.A.; Juarez, D.; Sanchez-Caballero, S.; Parres, F. Study of the thermal properties of acrylonitrile butadiene styrene – high impact polystyrene blends with styrene ethylene butylene styrene. *Ann. Oradea Univ.* **2013**, *1*(1), 273–276.

[49] Karahaliou, E.K.; Tarantili, P.A. Stability of ABS Compounds Subjected to Repeated Cycles of Extrusion Processing. *Polym. Eng. Sci.* **2009**, *49*(11), 2269–2275.

[50] Asefnejad, A.; Khorasani, M.T.; Behnamghader, A.; Farsadzadeh, B.; Bonakdar, S. Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay. *Int. J. Nanomedicine* **2011**, *6*, 2375–2384.

- [51] Lu, F.; Song, B.; He, P.; Wang, Z.; Wang, J. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on the degradation of acrylic polyurethane coatings. *RSC Adv.* **2017**, *7*(23), 13742–13748.
- [52] UNEP. *Converting Waste Plastics into a Resource Compendium of Technologies*. United Nations Environ. Program. **2009**, *1*, 1–51.
- [53] Lerici, L.C.; Renzini, M.S.; Pierella, L.B. Chemical Catalyzed Recycling of Polymers: Catalytic Conversion of PE, PP and PS into Fuels and Chemicals over H-Y. *Procedia Mater. Sci.* **2015**, *8*, 297–303.
- [54] Tsiamis, D.; Castaldi, M. Determining accurate heating values of non-recycled plastics (NRP). *City Univ. New York* **2016**, 1–27.
- [55] Sastri, V. *Commodity Thermoplastics: Polyvinyl chloride, polyolefins, and polystyrene*. In *Plastics in Medical Devices*; Elsevier Inc., 2010; 73–119.
- [56] Chaukura, N.; Gwenzi, W.; Bunhu, T.; Ruziwa, D.T.; Pumure, I. Potential uses and value-added products derived from waste polystyrene in developing countries: A review. *Resour. Conserv. Recycl.* **2016**, *107*, 157–165.
- [57] Shen, L.; Patel, M.K. Life cycle assessment of polysaccharide materials: A review. *J. Polym. Environ.* **2008**, *16*(2), 154–167.
- [58] Sastri, V. *Engineering Thermoplastics: Acrylics, Polycarbonates, Polyurethanes, Polyacetals, Polyesters, and Polyamides*. In *Plastics in Medical Devices*; Elsevier Inc., 2010; 121–173.
- [59] Almeida, D.; Marque, M. de F. Thermal and Catalytic Pyrolysis of Polyethylene Plastic Waste in Semi. *Polimeros* **2015**, *26*(1), 1–8.

APPENDIX A

PART A – Photographs of the medical devices of this study

This appendix presents photographs of the medical materials used for this study. The arrow presented in each image represents 3 cm length.

Figure. A.1. Isopropyl alcohol (70%) wipe sachets, sample 1

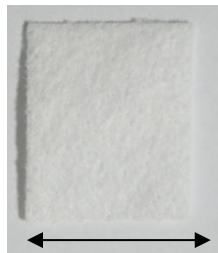


Figure. A.2. Disposable needle (1.2 x 40 mm), sample 2

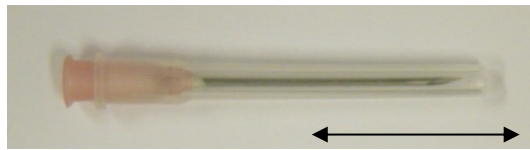


Figure. A.3. Sterile disposable syringe (10 mL), sample 3

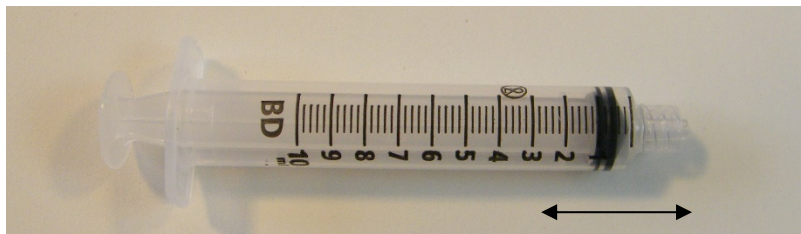


Figure. A.4. Disposable needle for medication aspiration (1.2 x 25 mm), sample 4

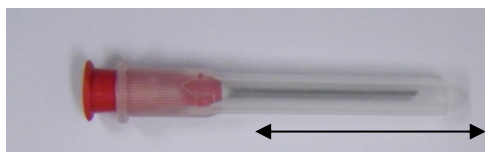


Figure. A.5. Disposable sterile lancet, sample 5

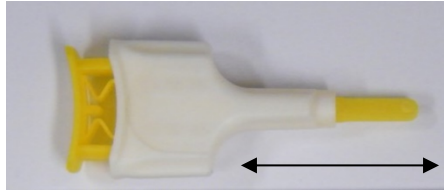


Figure. A.6. Sterile disposable syringe (20 ml), sample 6

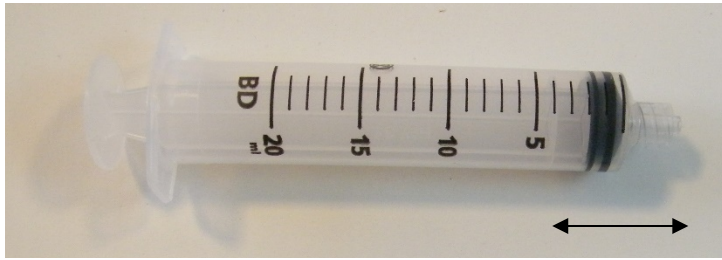


Figure. A.7. Disposable needle with safety dispositive 13 x 0.45mm, sample 7

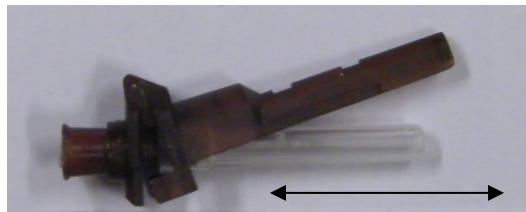


Figure. A.8. Sterile disposable syringe for insulin, sample 8



Figure. A.9. Sterile disposable syringe *luer lock* beak (5 mL), sample 9

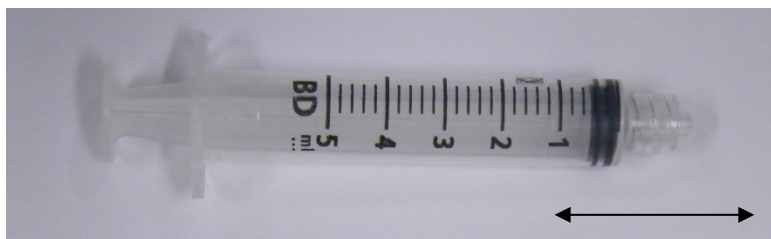


Figure. A.10. Gynecological Disposable Glove, unique size, sample 10



Figure. A.11. Equipment for parenteral infusion, 15 μm , sample 11



Figure. A.12. Disposable needle with safety dispositive (0.8 x 25 mm), sample 12

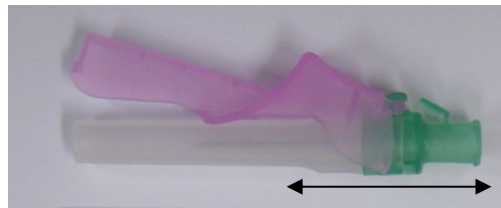


Figure. A.13. Sterile disposable syringe *luer lock* beak (3 mL), sample 13

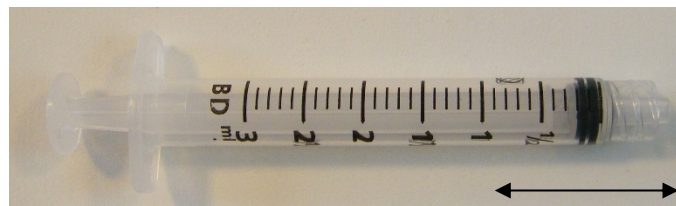


Figure. A.14. Volumetric infusion pump equipment with particle filter of 15 μm , sample 14



Figure. A.15. Disposable syringe sterile slip beak (20 mL), sample 15



Figure. A.16. Peripheral intravenous catheter (caliber 20 G x 1¼), sample 16



Figure. A.17. Disposable needle with trifacet and shear bevel (1.6 x 40 mm), sample 17

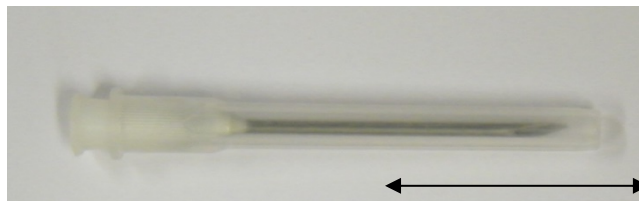


Figure. A.18. Urine collector, 80 mL, sample 18



Figure. A.19. Tracheal aspiration probe 12, sample 19

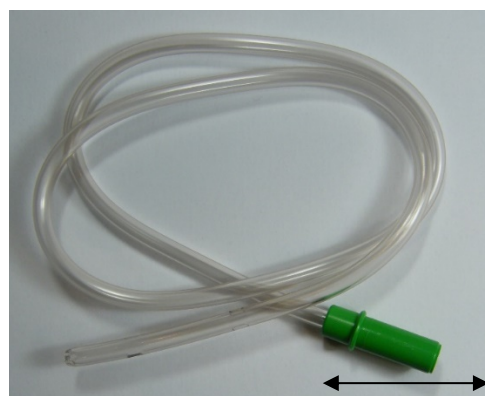


Figure. A.20. Peripheral intravenous catheter (caliber 22 G x 1"), sample 20



Figure. A.21. Three-Way Tap, to intravenous infusion, sample 21

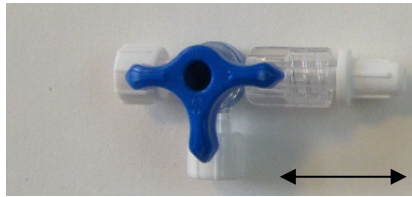


Figure. A.22. Ambidextrous glove, small size, sample 22



Figure. A.23. Adapter for serum flasks, sample 23

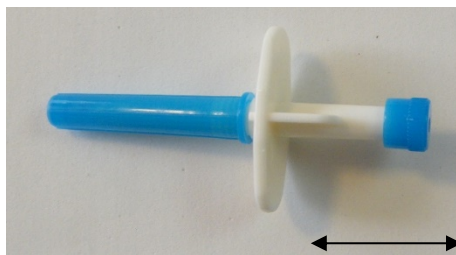


Figure. A.24. Chemotherapy apron size G, sample 24



Figure. A.25. Adhesive tape, 25 mm x 10 m, sample 25

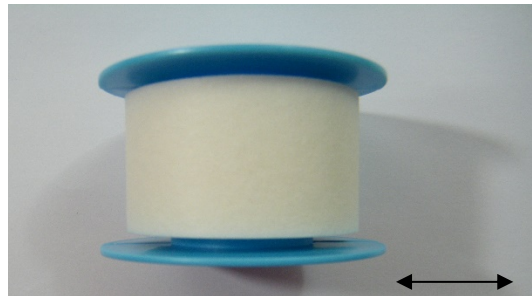


Figure. A.26. Ambidextrous glove, medium size, sample 26



Figure. A.27. Peripheral catheter fixator, 7 cm x 9 cm, sample 27.



Figure. A.28. Disposable razor, sample 28



Figure. A.29. Adhesive tape, 50 mm x 10 m, sample 29

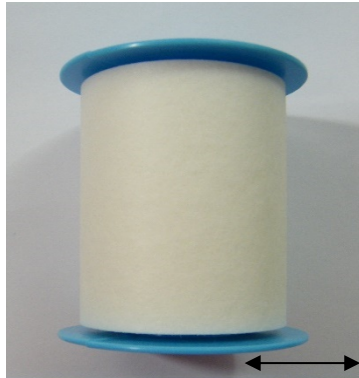


Figure. A.30. Disposable electrode for electrocardiogram, sample 30



Figure. A.31. Tracheal aspiration probe 14, sample 31

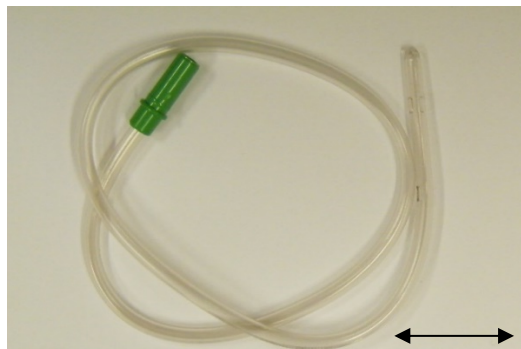
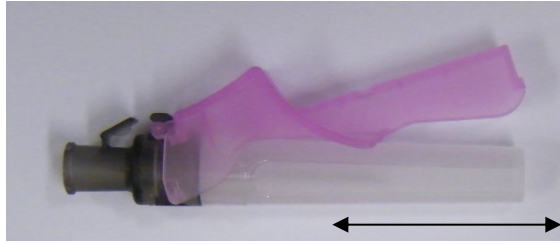


Figure. A.32. Disposable needle with safety device (0.7 x 25 mm), sample 32



PART B - FTIR from medical devices analyzed in this study

Figure. B.1. Isopropyl alcohol (70%) wipe sachets, sample 1.

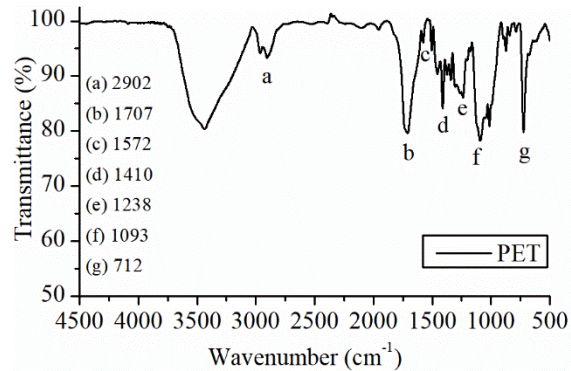


Figure. B.2. Disposable needle (1.2 x 40 mm), sample 2. (a) Pink colored part and (b) uncolored part.

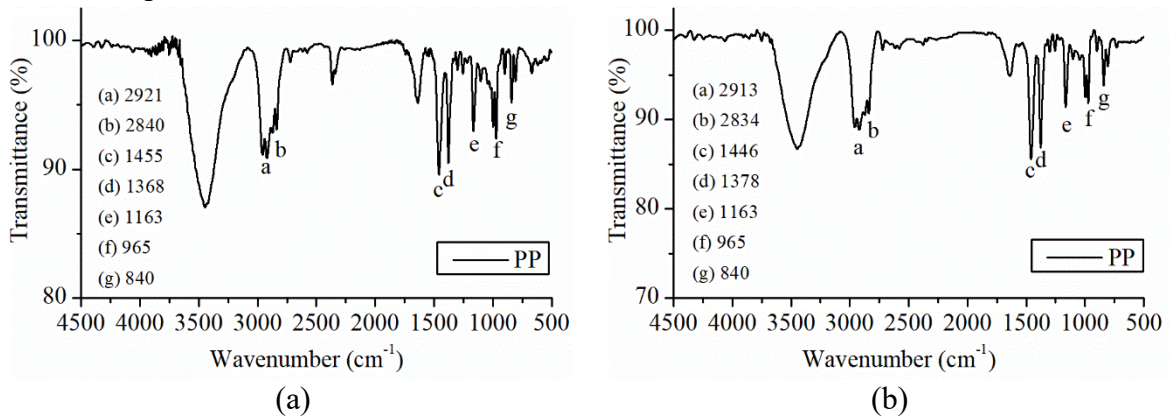


Figure. B.3. Disposable needle for medication aspiration (1.2 x 25 mm), sample 4. (a) Red colored part and (b) white colored part.

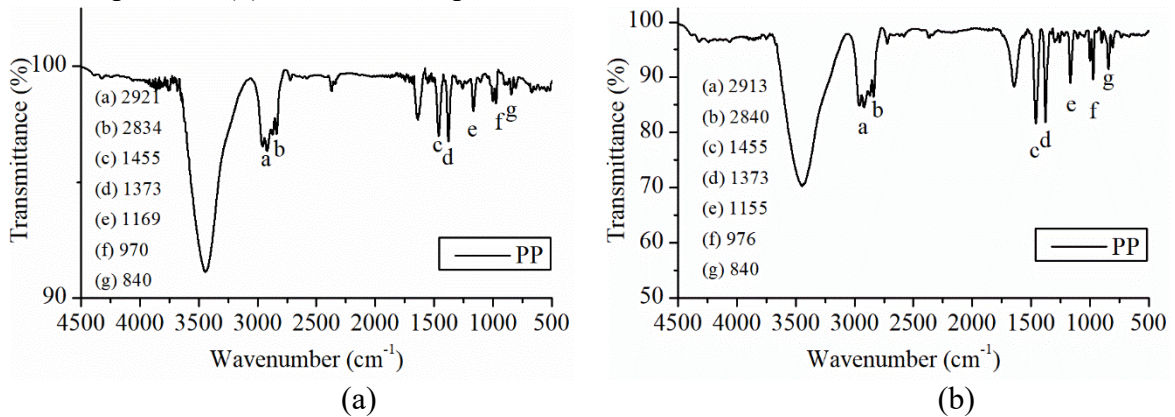


Figure. B.4. Disposable sterile lancet, sample 5. (a) White colored part and (b) yellow colored part.

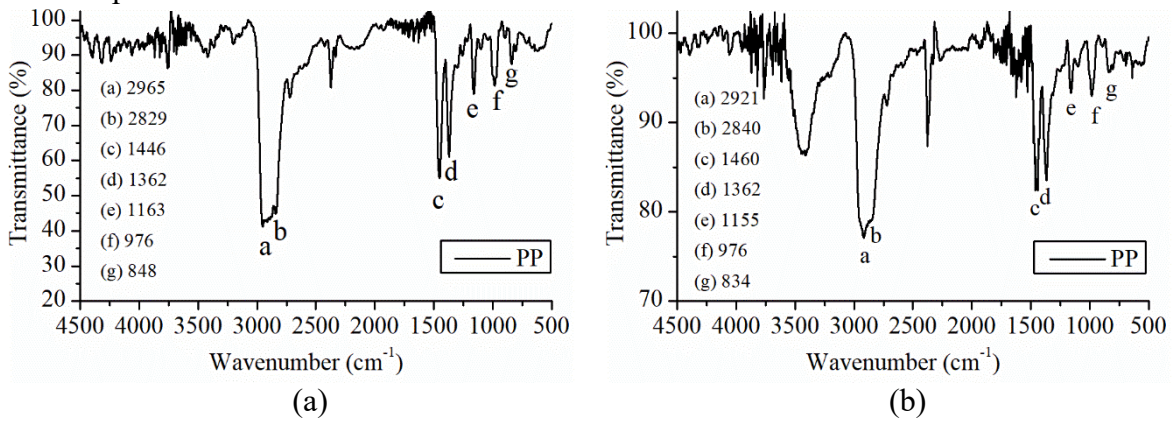


Figure. B.5. Equipment for parenteral infusion, 15 μm , sample 11, only scarifying part

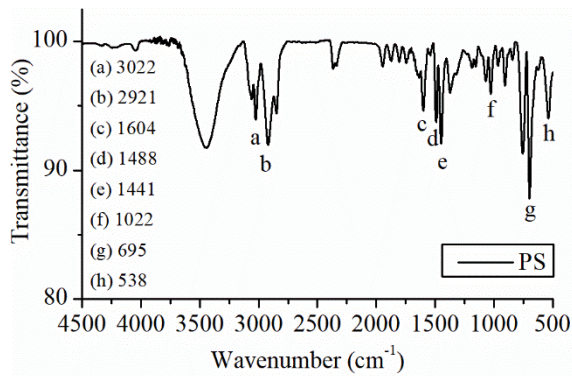


Figure. B.6. Disposable needle with safety dispositive (0.8 x 25 mm), sample 12. (a) Uncolored part, (b) pink colored part and (c) green colored part

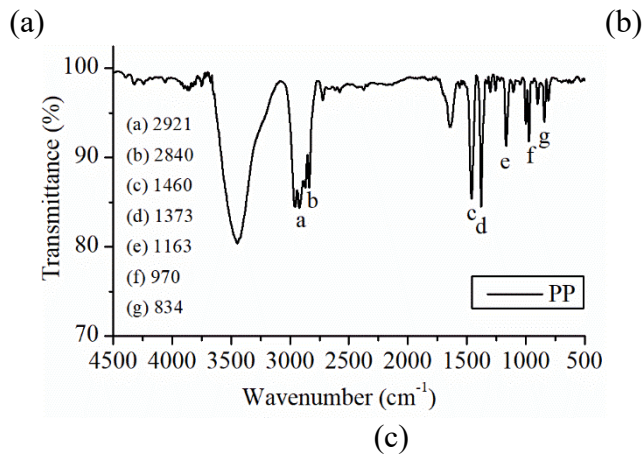
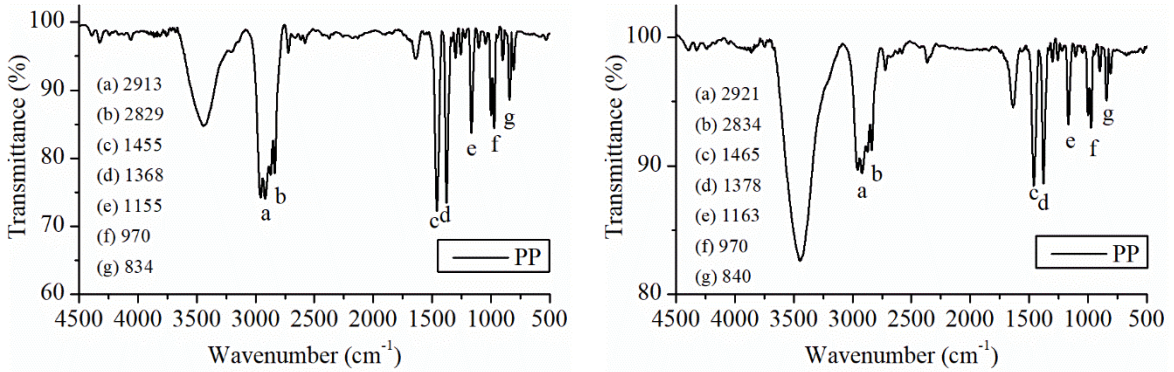


Figure. B.7. Volumetric infusion pump equipment with particle filter of 15 μm , sample 14, only scarifying part.

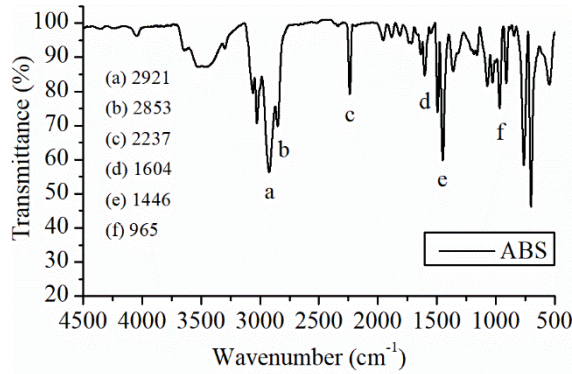


Figure. B.8. Disposable needle with trifacet and shear bevel (1.6 x 40 mm), sample 17. (a) White colored part and (b) uncolored part.

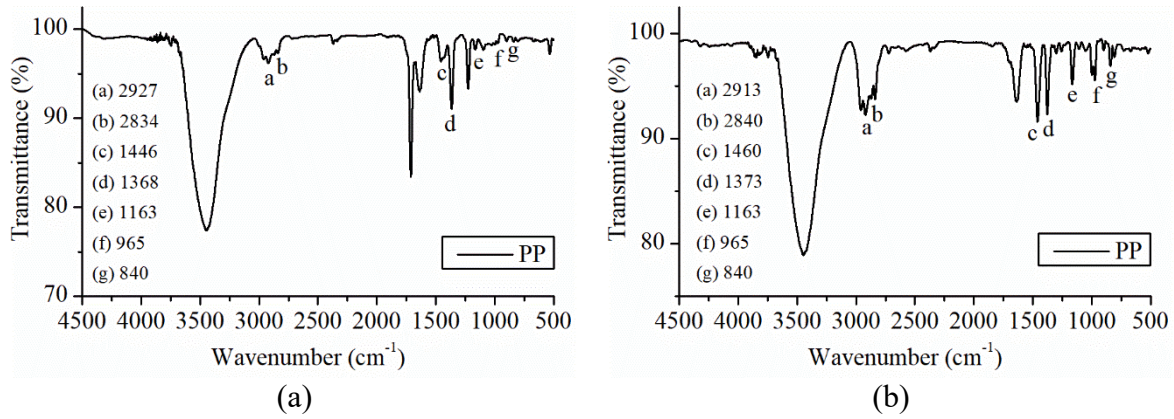


Figure. B.9. Urine collector, 80 mL, sample 18. (a) Red colored part and (b) uncolored part.

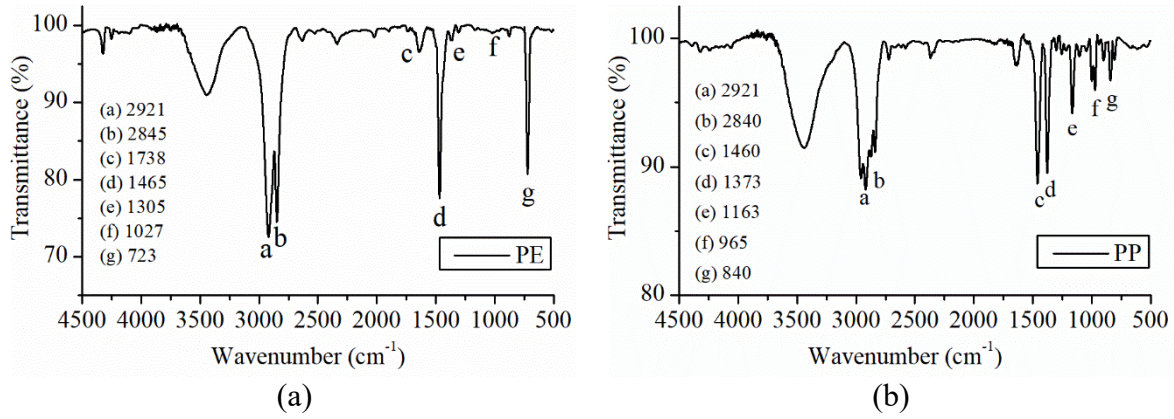


Figure. B.10. Peripheral intravenous catheter (caliber 22 G x 1"), sample 20. (a) Blue colored part, (b) uncolored part and (c) uncolored cover. The same was considered for sample 16, from the same manufacturer.

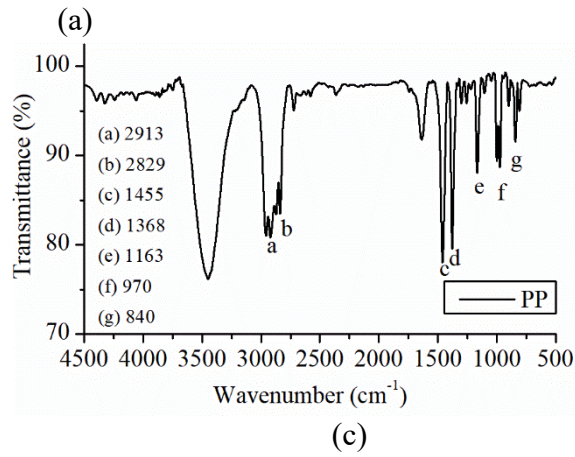
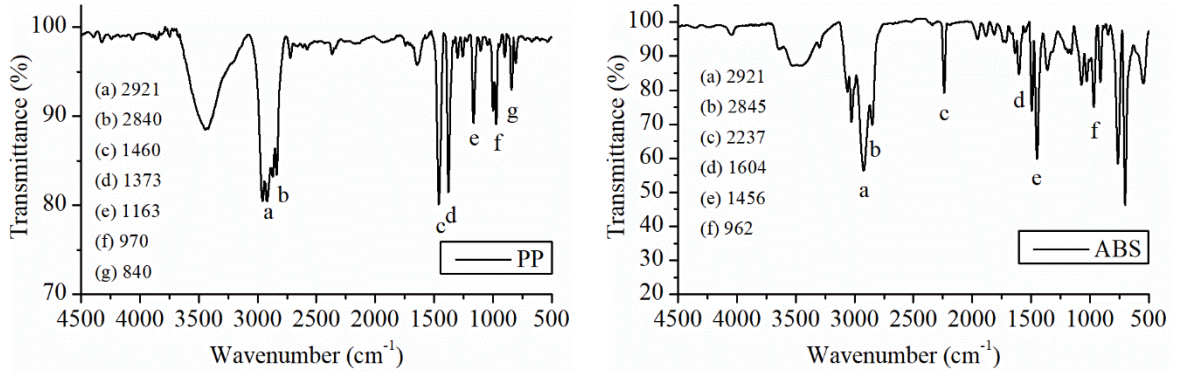


Figure. B.11. Peripheral catheter fixator, 7 cm x 9 cm, sample 27. (a) Red adhesive, (b) uncolored adhesive, (c) three white layer and (d) white adhesive.

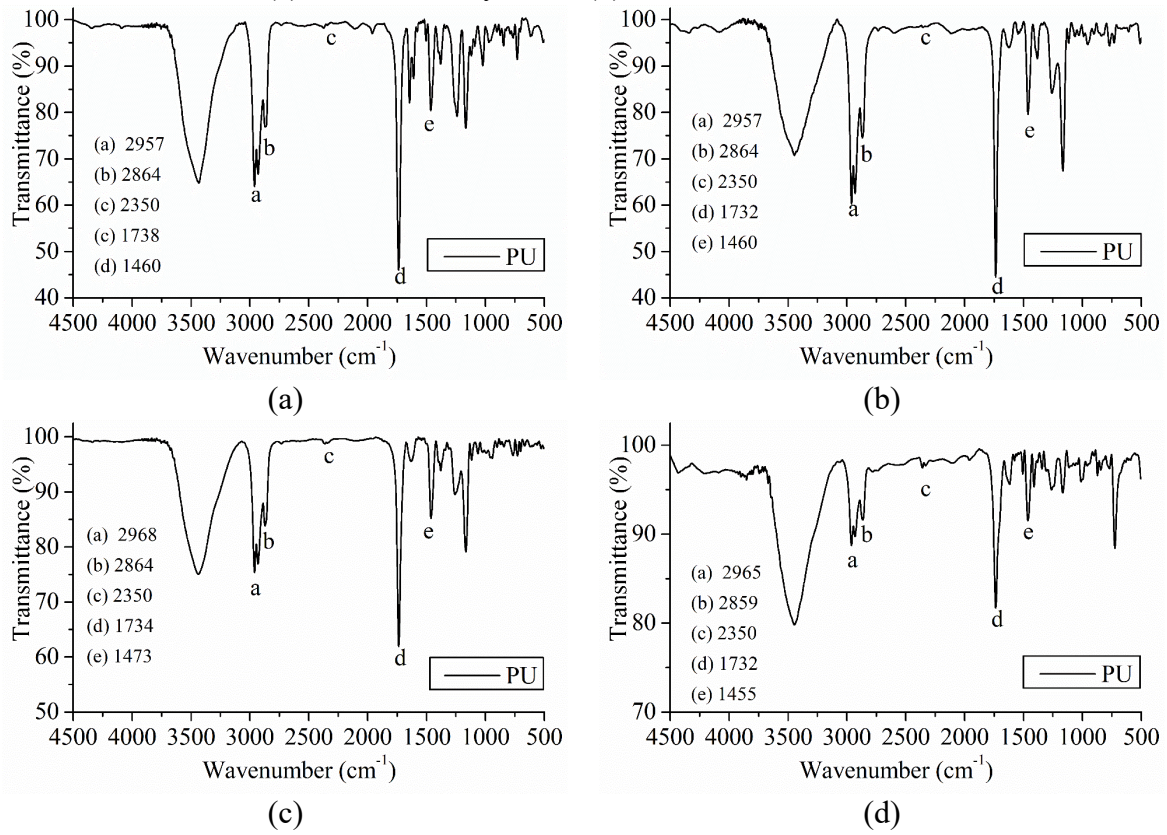


Figure. B.12. Disposable razor, sample 28. (a) transparent protective cap, (b) bar below the metal blades, (c) rigid material from the main support.

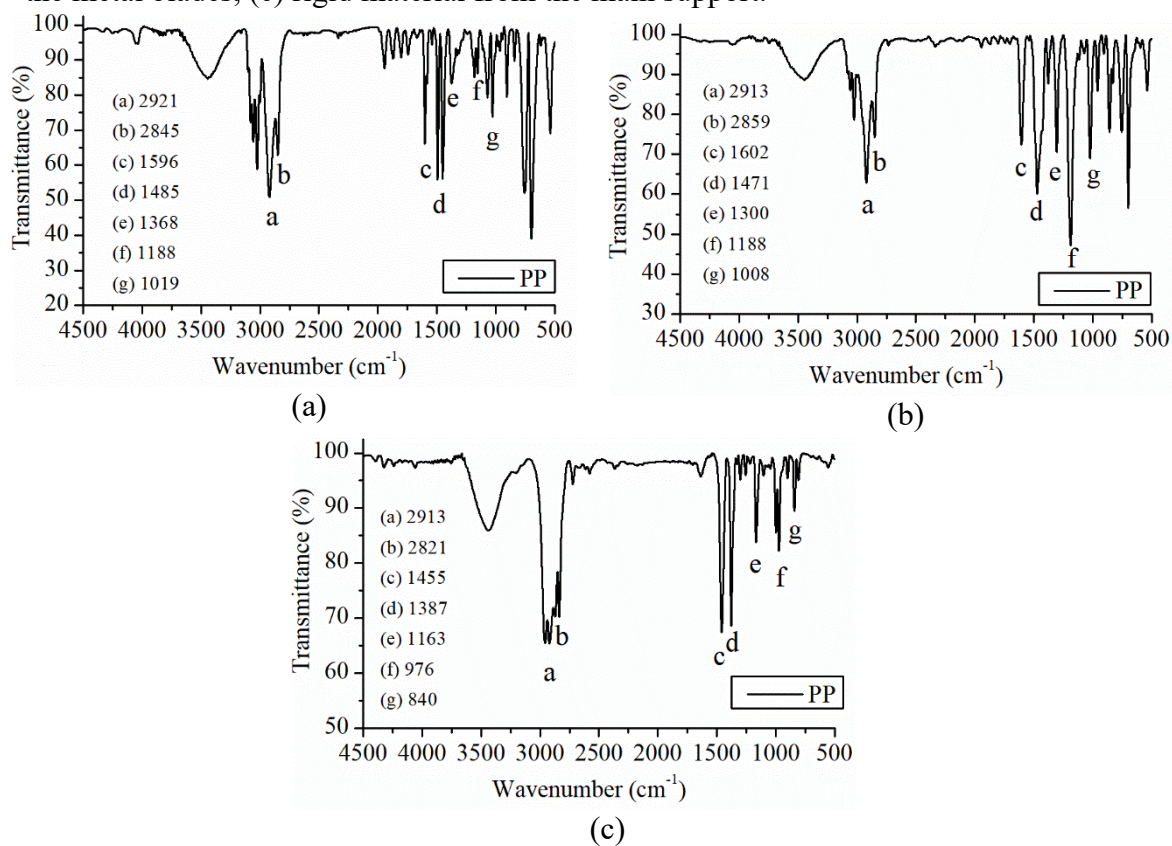


Figure. B.13. Disposable electrode for electrocardiogram, sample 30, uncolored layer.

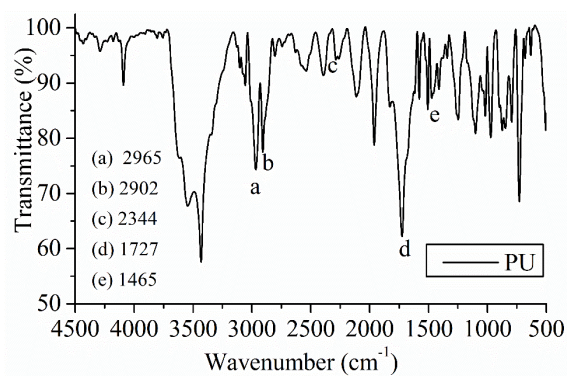
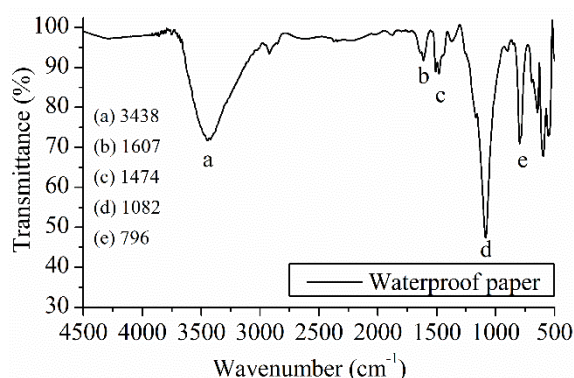


Figure. B.14. Waterproof paper used for produced polymer powder for FTIR analysis.



PART C – Analysis of methods applied to improve FTIR analysis

The Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), using the pressed disk technique with KBr (Shimadzu, IRPrestige-21, Japan), was chosen in this work as one of the methods to identify polymers. According to the literature, the presence of water and carbon dioxide in the spectra obtained using this technique is very common. Bands near 3448 cm^{-1} and 1639 cm^{-1} corresponding to moisture, besides the peak near 2350 cm^{-1} is characteristic of carbon dioxide, due to the air existing in the sample compartment [42–44].

Considering the importance of the FTIR in polymer identification, the techniques of drying and a vacuum were applied in sample 3, the sterile disposable syringe (10 mL), which represents the main material containing polypropylene in this study and the major polymer identified. For the vacuum process, a vacuum pump (Sparmax, TC-63V, Taiwan), operating at 700 mm Hg for 10 min, was used to reduce the moisture and the presence of carbon dioxide [38]. An oven heated for 5h at 60°C [36] was applied to dry the sample. The results illustrated in Figure C.1 showed that both strategies were not able to reduce neither the moisture (peak near 1639 cm^{-1} and 3448 cm^{-1}) nor the carbon dioxide presence (2350 cm^{-1}).

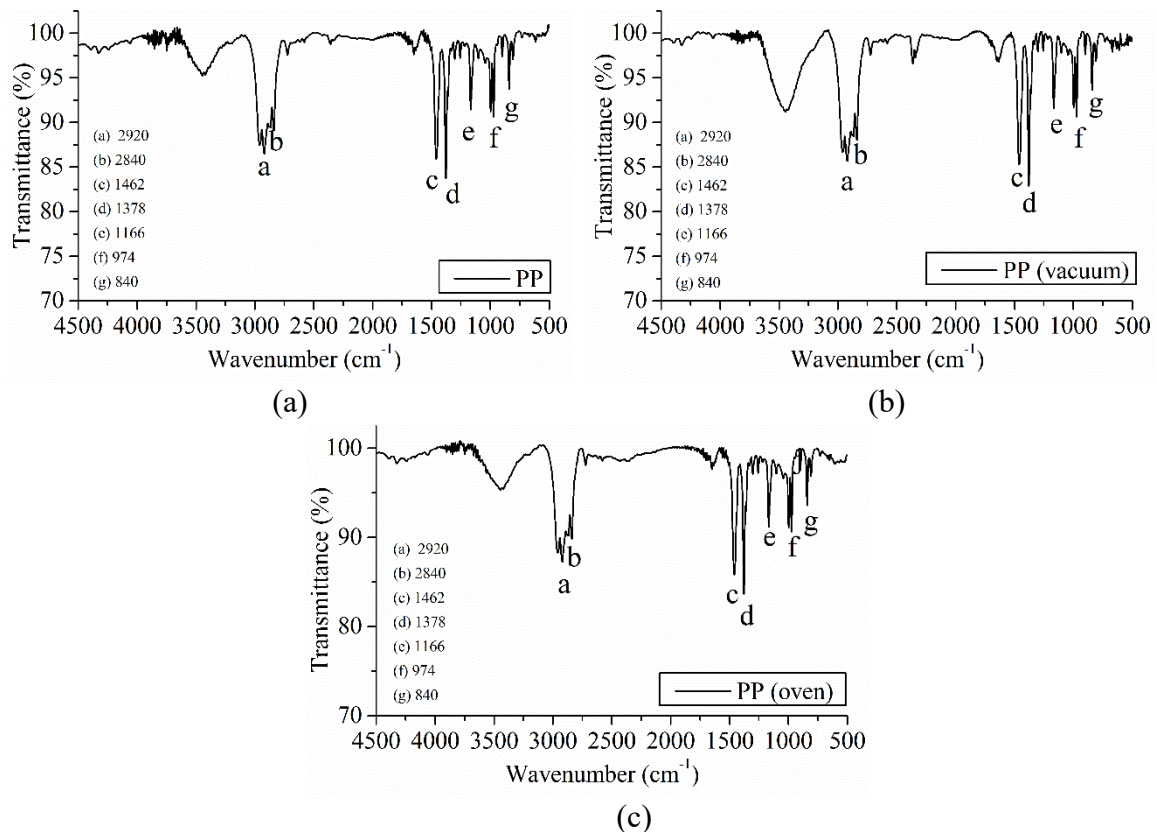
There are many experimental challenges that explain these results. First of all, it is very difficult to obtain a homogeneous disk containing KBr as well as to have the polymer well dispersed using an agate mortar, due to the particular physical characteristics of the polymers, such as densities and hardness. In this work, many experimental tests were conducted to better evaluate the ideal amount of polymer in the disk. Aiming to improve the polymer dispersion, liquid nitrogen was applied with no success, since only a slight improvement was observed. It was observed the better spectra was obtained when the polymer amount placed in the disk varied

from 0.5 mg to 1 mg. Due to the small amount of polymer placed in the disk with around 100 mg of KBr, any moisture or carbon dioxide spectra could be well detected, without degrading the polymer identification.

More precise and expensive equipment than the one available at Federal University of Santa Maria, as the Attenuated Total Reflectance (ATR) FTIR, would prevent the necessity of the pressed disk with KBr and would make possible to obtain better results [34].

Anyhow, the presence of moisture and carbon dioxide has not degraded the identification of the polymers in the samples analyzed in this work. The highest intensity peak for water is near 3448 cm^{-1} , which in general is not a region of interest for the polymer identification [22] and hence, the presence of moisture has not influenced the analysis.

Figure C.1. Sample 3 using the pressed disk technique to obtain the FTIR spectra (a) without the use of any technique to avoid moisture or carbon dioxide presence, (b) using a vacuum and (c) using a drying process.



3.2 KINETIC PARAMETER ESTIMATION OF NONLINEAR REACTION MODELS APPLIED TO THE THERMAL DEGRADATION OF HEALTH-CARE WASTE POLYMERS

Joana B. Lourenço^{a,b}, Daniel A. Bertuol^a, Nina P. G. Salau^a

^aChemical Engineering Department, Universidade Federal de Santa Maria

^bMaterial Engineering Department, Universidade Franciscana

Abstract

Recently, the Health-Care Waste (HCW) of a Brazilian university hospital was identified as composed mainly of polypropylene (85%), high-density polyethylene (6%), polystyrene (5%) and cellulose (4%). In this work, the thermal degradation of the HCW polymers and their respective polymer mixture were evaluated by thermogravimetric analysis at a fixed heating rate. The nonlinear kinetic parameters of thermal degradation were estimated using the Nelder-Mead simplex algorithm, considering first order and Šesták–Berggren reactions models. Friedman isoconversional method was applied to obtain the initial guess values of kinetic parameters of cellulose and the polymer mixture, since such parameters are not reported in literature. For this task, the thermal degradation of cellulose and the polymer mixture were evaluated by thermogravimetric analysis at three different heating rates. The nonlinear parameter estimation was statistically evaluated, showing that the proposed methodology can provide models that well fitted the experimental data. Moreover, the proposed methodology was validated for all polymer samples, using fewer data sets than those required for isoconversional methods, saving time, reagents, and therefore reducing the determination cost of the process.

Keywords: Polymer degradation; Health-Care Waste; Kinetic modeling; Thermal Gravimetric Analysis, Parameter estimation; Statistical analysis.

1 Introduction

The Health-Care Waste (HCW) disposal is a serious global environmental problem, due to the presence of infectious agents, toxic or hazardous chemicals, biological materials, and used sharps [1]. Furthermore, the HCW presents a higher polymer content [2–4], in medical devices as blood bags, sharps, tubing, gloves, packaging, health kits, and nursery items [5], besides medicine containers and packets [3].

In Brazil, 256,941 tons of HCW are annually produced, and the mainly final destination is the incineration (47.6%), followed by other destinations, mainly landfills (27.6%), autoclave (22.1%), and microwave (2.7%) [4]. Although incineration is prevalent, this process is

expensive and often generates other problems and unacceptable emissions. Moreover, the polymer waste could be used as a cheap chemical and energy raw material [6].

The energy recovery mechanism is an important alternative for polymers recycling, considering the high energy content of this material [7]. Among the technologies available, the pyrolysis is one of the most effective techniques to obtain liquid fuel from polymers in the HCW, allowing a recycling strategy for this material [3,4,8].

Designing and implementation of the pyrolysis process for polymers need primarily a kinetic parameter determination [9]. For this purpose, Thermal Gravimetric Analysis (TGA) is the most common type of generated dataset, measuring on a small scale the weight variation of a polymer subjected to an increasing temperature [9–11]. Besides, closer contact between the polymers in the platinum crucible can be used to simulate the real pyrolysis conditions and estimate the kinetic parameters [12], by the fitting of the TGA data [13].

Although many researchers have been presenting studies related to polymer degradation, it is difficult to find a reliable model for design a reactor considering an industrial scale [11]. Isoconversional methods are widely used to estimate the kinetic triplets, activation energy (E_a), pre-exponential factor (A), and reaction model, $f(\alpha)$ [9]. The isoconversional method considers that the E_a and A are functions of the reaction extent (α), eliminating the $f(\alpha)$ from kinetic computations [11,14], or assuming a first order [11,15,16] or a Šesták–Berggren reaction model [17–19].

According to the ICTAC Kinetics Committee, multiple heating rates (β) should be used to obtain the kinetic parameters using the isoconversional methods [20], based on the linear regression of the kinetic equation. Polymers researchers have mostly used isoconversional methods of Friedman [21], Coats-Redfern [22], Ozawa [23], Kissinger [24], and Freeman-Carroll [25], finding good agreement between theoretical and experimental data.

To meet medical applications, medical devices are submitted to special physical and chemical treatment in the manufacturing process, as disinfection, the addition of medicine to adhesive plaster, and dressing, affecting its degradation behavior and kinetics. However, few data on kinetic parameters of these materials have been found in the literature [2].

Thermogravimetric analysis and kinetic study on the pyrolysis of 14 typical medical waste compositions were evaluated in the work of Deng et al. [2], applying Coats–Redfern method [22]. The method consists of the plotting of the kinetic equation, finding the kinetic parameters through the intercept and slope obtained. Comparing experimental and theoretical results, generated from the obtained kinetic parameters, a satisfactory agreement was found.

Thermogravimetric characteristics and different kinetic models for a medical transfusion tube containing polyvinyl chloride was evaluated in the work of Deng et al. [26], comparing the integral methods of Coats-Redfern [22] and Ozawa [27], and differential ones of Kissinger [24], and Freeman- Carroll [25]. According to the authors, divergences of the kinetic parameters relating the values to literature and among the methods can be attributed to the effect of experimental conditions, the method of parameter estimation, the kinetic model used, and the characteristics of the polymer composition. Every method evaluated has its characteristics and the consequent kinetic parameters fluctuate normally.

An alternative to the isoconversional methods is the use of nonlinear parameter estimation, predicting the kinetic parameters by solving a nonlinear regression model, using computational tools that stand hypothetical functional relationships in the form of mathematical models, minimizing the error between theoretical and experimental data [28]. The methodologies are validated by comparing theoretical and experimental curves overlap [29] or using the Pearson linear correlation coefficient [17]. However, these approaches were not found in the literature for HCW, considering pure polymers or mixtures.

The Friedman isoconversional method was applied to determine the E_a from the slope of a linear regression between $\ln [(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ and the inverse of the temperature ($1/T$) [18]. The Pearson linear correlation coefficient derived from this approach was set as an objective function for optimization, using the maximize function of the software Mathcad® to find the A and the $f(\alpha)$ that maximizes this coefficient ($R^2 = 1$ for the best fit). Similar oriented approach was applied to the thermal degradation of a polystyrene nanocomposite [17].

The predicted values of E_a obtained using the Friedman isoconversional method were implemented as fixed values in a model-based kinetics to predict the devolatilization parameters of tire rubbers, considering the power-law expression as the mass dependent reaction model, $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$. The ordinary differential equation (ODE) of the model-based obtained were solved using the Matlab ® built-in function *ode23s*, and the kinetic parameters estimated through the Matlab ® built-in function *fminsearch*. Considering to a fixed value for E_a , there was an increase in the number of the degrees of freedom of the multivariate nonlinear regression and hence the estimated kinetic parameters were less dependent on the initial guesses. However, the authors claimed that higher regression was obtained when the estimation considered all the kinetic parameters, including E_a [19].

Considering the nonlinear parameter estimation approach, few works can be found in literature about the kinetic of polymers mixtures. The pyrolytic decomposition of ethylene vinyl acetate (EVA), polystyrene (PS), polyvinyl chloride (PVC), and cellulose as pure polymers

were evaluated in the work of [30], and afterward compared to the binary mixtures between EVA in various proportions with PS and PVC [31]. The kinetic parameters were determined considering literature data as first estimative, optimized by loopback tests. The built-in MatLab® routine *ode45* was used to solve the differential kinetic equation. The correlation factor was used to prove the accuracy of the values of experimental and theoretical kinetic parameters, determined by a least-square method [30].

In our previous study, the HCW of a Brazilian University Hospital were evaluated, considering medical devices consumed during the period of a year in a General Surgery Unit - Internment Service (GSU). Medical devices containing polymers in their composition and with a consumption larger than 1000 units per year, discarded as infecting or scarifying residue, were assessed. These categories were chosen because no recycling strategy is applied to these materials. From the waste produced from the medical devices, 3.14 ton (98.79%) were composed of polymers (63.06% of plastics and 35.73% elastomers) while around 0.03 ton (1.21%) by metals. The main polymers found in the HCW of a Brazilian University Hospital were polypropylene (PP, 80.88%), high-density polyethylene (HDPE, 5.28%), polystyrene (PS, 4.51%) and cellulose (3.58 %), corresponding to 94.25 % of all polymers found in the HCW, considering a total of eleven different polymers identified [32].

Considering the literature review, few works can be found related to the analysis of the kinetic parameters of polymers from medical devices, and there are no reports considering nonlinear parameter estimation. Moreover, the works do not consider the presence of other materials in the polymers and there is not an investigation about the kinetic of mixtures of polymers, representing a real situation. For instance, the main medical device containing cellulose found in is the hypoallergenic adhesive tape [32], which also contains acrylate resin in this formulation. The kinetic parameters of a cellulose sample containing acrylate resin as well as the kinetic parameters of HCW polymer mixture have not been reported in the literature.

In this context, the present work aims to: (1) to present a literature review about the main degradations models and methods applied to determine the kinetic parameters of the polymers found in the HCW by the previous study [32]; (2) apply the Friedman isoconversional method for determining the initial guess values of kinetic parameters of the cellulose and the polymer mixture to be used in the nonlinear parameter estimation technique; (3) apply the nonlinear parameter estimation technique to estimate the kinetic parameters considering first order (F1) and the Šesták–Berggren (SB) reaction models [33], considering only one heating rate, reducing the number of experiments to predict kinetic parameters, when compared to the isoconversional methods; and (4) use statistical evaluation to validate the methodology proposed.

2 Kinetic modeling

Modeling the thermal degradation of polymeric materials requires the determination of the kinetic triplet of solid-state reactions, E_a , A , and $f(\alpha)$ [9,11,34]. The activation energy is widely studied in literature due to the relation between the high activation energy and higher temperature or longer reaction time to allow a conversion process [15].

TGA allows a user to monitor the weight loss of a known quantity of solid sample as a function of time and temperature [35]. This variation can be represented by conversion (α), according to Eq. 1 [9,20,36]:

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \quad (1)$$

where W_0 is the initial weight of the sample, W is the weight at any temperature measured during the TGA and W_∞ is the remaining mass after the TGA. The generalized form of the kinetic equation is presented in Eq. 2 [9]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

where $f(\alpha)$ is the mass dependent reaction model and $k(T)$ is a temperature dependent rate constant, assumed to follow the Arrhenius law, described by the Eq. 3[9]:

$$k(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3)$$

where A is the pre-exponential factor (s^{-1}), E_a the activation energy (kJ mol^{-1}), R is the ideal gas constant value, i. e. $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, and T (K) is the absolute temperature.

Substituting Eq. 3 in Eq. 2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (4)$$

Defining a heating rate:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

The Eq. 4 can be transformed in Eq. 6, depending on the temperature, providing the generic form of the kinetic equation:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (6)$$

Integrating Eq. 6 by the temperature:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (7)$$

The left side of Eq. 7 is the integral form of the reaction model, represented by $g(\alpha)$.

Therefore:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (8)$$

For the solid-state kinetics, some examples of $f(\alpha)$ and $g(\alpha)$ are given in Table 1 [9,20,36].

Table 1 - Examples of solid-state kinetics models [9,20,36].

	Reaction model	Code	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1	Power law	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
2	Power law	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
3	Power law	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
4	Power law	P2/3	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
5	One-dimensional diffusion	D1	$1/2\alpha^{-1}$	α^2
6	First order	F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
7	Avrami–Erofeev	A4	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
8	Avrami–Erofeev	A3	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
9	Avrami–Erofeev	A2	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
10	Three-dimensional diffusion	D3	$3/2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
11	Contracting sphere	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
12	Contracting cylinder	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
13	Two-dimensional diffusion	D2	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
14	Random scission	L2	$2(\alpha^{1/2} - \alpha)$	$\frac{1}{3}\alpha^{3/2} - \frac{1}{4}\alpha^2$

The integral in Eq. 8 has no analytical solution and can be solved by numerical integration or by approximations (e.g., linearized equations) [37].

Table 2 shows the literature review about the different polymer degradation models, the values found for the kinetic parameters, and the methodologies used to PP, HDPE, PS, and cellulose. The main approach found is the use of different heating rates, finding the E_a and the A in terms of conversion, using solid-state kinetics models. Considering the literature evaluated, thirteen different methods to predict kinetic parameters are referenced in Table 2.

Besides the approach of solid-state kinetics models, the Šesták–Berggren (SB) reaction model [33] is also widely applied in the literature [49–51], according to Eq. 9:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (9)$$

where n and m are orders of reaction.

Although the SB reaction model is only considered for mathematical purposes, it can suggest the reaction model for the thermal degradation of polymers, presenting values within the same range of those obtained using isoconversional methods [52]. This approach has effectively worked for different kinetic models, by adjusting the SB parameters, using even negative numbers [53].

Table 2 - Literature review about the degradation model, kinetic parameters and methods applied to parameters estimation

Polymer	Model	E_a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Method	Source
PP		232.00		[21]	
		230.00		[38]	[40]
		228.00		[39]	
	F1	319.70	9.83×10^{19}	[22]	[15]
		103.02	-	[23,39]	
		106.16	-	[24,41]	
		110.75	-	[21]	[36]
	R3	108.36	5.45×10^7	[22]	
	R2 and R3	-	-	[42]	
	HDPE	F1	185.64-134.06	1.25×10^{10} - 7.85×10^7	[21]
F1		69.85-100.30	1.68×10^2 - 5.07×10^2	[23]	[11]
F1		8.176-16.5	5.92×10^1 - 2.45×10^5	[23,39]	
F1		5.381 – 14.484	3.62×10^4 - 3.23×10^4	[24,41]	
F1		457.2	5.83×10^{28}	[22]	[15]
R2		134 – 258	3.15×10^6 - 3.90×10^{15}	[21]	
R2		146-242	2.10×10^7 - 2.62×10^{14}	[23,39]	
R2		146-241	1.97×10^7 - 2.53×10^{14}	[24,41]	[9]
R2		146-240	1.77×10^7 - 2.05×10^{14}	[43]	
R2		143-233	1.34×10^7 - 7.15×10^{13}	[44,45]	
PS	F1	105.42-126.28	2.50×10^4 - 4.83×10^5	[22]	
	F1	82.98-164.38	6.17×10^4 - 2.00×10^{11}	[23,39]	
	F1	82.30-163.61	1.12×10^5 - 5.57×10^{11}	[24,41]	
	F1	102.21-202.76	1.95×10^6 - 1.27×10^{13}	[46]	[16]
	F1	87.29-173.51	1.38×10^5 - 8.83×10^{11}	[21]	
	F1	166.36	1.16×10^{10}	[24]	
		156.00 – 188.00	-	[44,45]	
		156.00 – 188.00	-	[43]	[37]
	SB	204.00	4.50×10^{13}	[21] for E_a Maximize function for $f(\alpha)$ [33]	[17]
	Cellulose		138.26	-	[23,39]
		102.23	2.70×10^2	[24]	[47]
SB		193	9.83×10^{14}	[33]	[18]
L2		191.00	-	[21]	[48]

3 Parameter estimation

3.1 Friedman isoconversional method

There are many isoconversional methods in the literature, some of them are shown in Table 2, and presented in **Appendix A**.

Friedman isoconversional method (FR) [21] is one of the most used for the determination of the kinetic parameters, based on the linear regression of Eq. 6, resulting in Eq. 10, for a non-isothermal analysis, when the temperature increases at a constant heating rate (β).

The E_a and $\ln A$ were determined by plotting the left-hand side of Eq. 10 against temperature inverse, for constant values of conversion. The values of E_a is given by the slope of the straight line, while the $\ln A$ by the intercept, mainly considering $f(\alpha)$ a first order reaction (F1, Table 1).

$$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln A + \ln (1 - \alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

FR was applied in this study to obtain the initial guess values of the kinetic parameters E_a and $\ln A$ for the cellulose and the mixture, as this information is not reported in the literature and nonlinear parameter estimation techniques are very sensitive to initial guess [19].

3.2 Nonlinear parameter estimation

In this work, the two nonlinear kinetic parameters E_a and A were estimated by minimization of the nonlinear least-square difference between experimental and modeled conversion data. When the Šesták–Berggren reaction model was admitted, the variables m and n were also considered.

Estimated parameters reach their optimum value when the objective function is minimized. The kinetic parameters were estimated by minimizing the objective function (F), Eq. 11, using the built-in MatLab® *fminsearch* function, where α_i^{exp} and α_i^{mod} are the experimental and theoretical values of conversion, respectively, E_a and A are the kinetic parameters to be estimated and N represents the number of experimental data [54].

$$\min F(E_a, A) = (\alpha_i^{exp} - \alpha_i^{mod})^T (\alpha_i^{exp} - \alpha_i^{mod}) \quad i = 1, \dots, N \quad (11)$$

The MatLab® built-in function *fminsearch* specifies a starting vector $x0$ and returns a vector x that is a local minimizer of the mathematical function near $x0$, using the Nelder-Mead simplex algorithm. This algorithm uses a simplex of $n+1$ points for n -dimensional vectors x . The algorithm first makes a simplex around the initial guess by adding 5% of each component $x0(i)$ to $x0$. The iterations proceed until they meet a stopping criterion [55,56].

In this work, the x_0 vector, i. e. the initial guess values of the kinetic parameters E_a and A were obtained by the literature for the PP, HDPE and PS (Table 2). As aforementioned, the initial guess values of the kinetic parameters E_a and A for the cellulose and the polymer mixture were obtained by applying the Friedman isoconversional method. The values of 0.5 and 1 were attributed as initial parameters to m and n , respectively, for the SB reaction model. The stopping criterion chosen was the termination tolerance on the function value of 1×10^{-6} .

The comparison of the models and validation of the kinetic parameters were applied for all the polymers analyzed in this work (PP, HDPE, PS, and cellulose) and their representative polymer mixture at a heating rate of $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Numerical integration of Eq. 6 was performed using the MatLab® built-in function *ode45*, a medium solver method that solves *nonstiff* differential equations. This function is based on an explicit Runge-Kutta (4,5) formula, the Dormand-Prince pair [57,58].

3.3 Statistical Analysis

Statistical analysis was applied to evaluate the accuracy of the parameter estimation and models validation using the following criteria: coefficient of determination (R^2), adjusted determination coefficient (R_{adj}^2), sum of square error (*SSE*), sum of absolute errors (*SAE*), and Akaike Information Criterion (*AIC*), through Eq. (12–16), respectively.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (X_{i,exp} - X_{i,mod})^2}{\sum_{i=1}^N (X_{i,exp} - \bar{X}_{i,exp})^2} \quad (12)$$

$$R_{adj}^2 = 1 - \left(\frac{N-1}{N-NP} \right) (1 - R^2) \quad (13)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^N (X_{i,exp} - X_{i,mod})^2 \quad (14)$$

$$SAE = \sum_{i=1}^N |X_{i,mod} - X_{i,exp}| \quad (15)$$

$$AIC = N \ln \left(\frac{SSE}{N} \right) + 2NP + \frac{2NP(NP+1)}{N-NP-1} \quad (16)$$

where N is the number of experimental data, NP is the number of parameters, $X_{i,mod}$ and $X_{i,exp}$ are, respectively, the experimental data and the simulated data, and $\bar{X}_{i,exp}$ is the mean experimental data.

R^2 is the coefficient of determination, widely used to measure the regression model fit. In linear case, $0 < R^2 < 1$, where $R^2 = 1$ represents the best fit [59]. The adjusted determination coefficient, R_{adj}^2 , considers the system degrees of freedom, is seen as a better metric to select a model when compared to R^2 , because it overcomes the decrease in SSE due to the increase in the number of model parameters.

SSE presents an increase as the deviation in error between the experimental data and model prediction increases. SAE is simply the absolute difference between model prediction and experimental data [60]. AIC is a well-established statistical analysis that takes into account both, SSE and the number of parameters of the model, where the most accurate property curves have the smallest AIC value [61].

4 Materials and methods

4.1 Materials

In our previous study [32], the HCW composition from a General Surgery Unit – Internment Service (GSU) of a Brazilian university hospital was determined. The normalized data for the four main polymers found and the medical device samples mainly containing these polymers, chosen for this study, are presented in Table 3.

PP was the major polymer identified in the HCW, being the syringes the main source of this polymer (70.24%). HDPE is present in many medical devices, mainly in a chemotherapy apron size, where it composes a blend containing PP and HDPE. Therefore, the urine collector cover was chosen because it contains only HDPE in composition. The only medical device containing PS was the scarifying part of the equipment for parenteral infusion.

The main medical device representing the cellulose polymer is the hypoallergenic adhesive tape, made of viscose rayon, a regenerating cellulose fiber. The viscose is obtained by dissolving wood pulp and can be used in the clothing, drapery and hygiene industries [62]. Nonetheless, in this work, this sample will be called cellulose.

Table 3 - HCW polymers determined according to our previous work [32]

Main polymers in the HCW	Mass composition in the HCW	Sample of medical device chosen	Number of the medical devices consumed	Amount of HCW produced from the medical device
PP	85	Sterile disposable syringe (10 mL)	85049	605.55
HDPE	6	Urine collector cover (80 mL)	4105	10.14
PS	5	Equipment for parenteral infusion (15 μ m)	8305	90.36
Cellulose	4	Hypoallergenic adhesive tape (50 mm x 10 m)	1252	39.30

4.2 Experimental analysis

4.2.1 Thermogravimetric analysis (TGA)

The collected materials were prepared by mechanical action using a cutting knife to make 1–2 mm average particle size before subjected to TGA [9,63]. The polymers were placed in the platinum crucible of a thermobalance (Shimadzu, TGA – 50, Japan), weighing 10 mg for each pure polymer (PP, HDPE, PS, and cellulose), while 15 mg were used to the polymer mixture, due to the difficulties related to weight a small amount of each polymer in the platinum crucible (12.75 mg of PP, 0.90 mg of HDPE, 0.75 mg of PS and 0.60 mg of cellulose).

A nitrogen atmosphere of 50 mL min⁻¹ was used to maintain an inert environment as required for the pyrolysis, removing all gases evolved during the process. To ensure the degradation of the polymers, the temperatures in the experiments raised from ambient to 700 °C.

According to Vyazovkin et al. [20], quality kinetic data needs at least three different temperature programs. Therefore, three heating rates (β), of 5 °C min⁻¹, 10 °C min⁻¹ and 20 °C min⁻¹ were applied to the thermal degradation of the cellulose and the polymer mixture to evaluate the kinetic parameters using the Friedman isoconversional method (FR). The thermal degradation of the remaining polymers, i. e. PP, HDPE, and PS, was obtained only at the heating rate of 20 °C min⁻¹.

The data of the Friedman isoconversional method (FR) for the cellulose and the mixture will be used as an initial guess to the nonlinear parameter estimation, while literature data (Table 2) will be considered as an initial guess to the PP, HDPE, and PS.

Data obtained from the TGA using the TA60 software (Shimadzu, Japan) even provides the *onset* temperature (T_o), the *endset* temperature (T_e), and the maximum degradation rate temperature (T_m), as well as the derivative thermogravimetry (DTG) peaks, and the weight loss associated, as widely reported in literature [9,11].

4.2.2 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

FTIR spectra were recorded on a Shimadzu, IRPrestige-21, Japan, to confirm the type of polymers presented in the cellulose sample and the polymer mixture evaluated in this study. The polymers were first grounded using a waterproof paper (Norton, T216, number 80, Brazil). Around 1 mg of the obtained powder was mixed with 100 mg of potassium bromide (Pike Technologies, FT-IR grade, United States), using an agate mortar. The mixture was compressed into pellet forms under a pressure of 80 kN for 10 min (Shimadzu, SSP-10A, Japan). The FTIR spectral analysis was performed under ambient temperature, within the wavenumber range of 4500-500 cm^{-1} for 45 scans at a spectral resolution of 2 cm^{-1} .

Cellulose is a natural polymer extracted from renewable natural sources and obtained by diverse methods, therefore presenting different polymorphisms [47,64,65], which affects the thermal degradation kinetics parameters [47]. Hence, the FTIR was also applied to evaluate the cellulose polymorphism.

5 Results and discussion

5.1 Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) and their respective Derivative thermogravimetry (DTG) of the pure polymers and the polymer mixture are shown in Figure 1.

The thermograms obtained at the three different heating rates (5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, and 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$) for the cellulose and the polymer mixture are presented, respectively, in Fig. 1 (d) and Fig. 1 (e). It can be observed that the degradation of these polymers took place at a higher temperature when the highest heating rate was applied. This temperature lag can be attributed to an error caused by inaccuracies in the temperature measurements, as the TGA thermocouple cannot record the sample temperature accurately [11]. However, it did not change the shape of the weight loss curve [9,11,40].

Figure 1 - Thermal degradation curves of (a) PP, (b) HDPE and (c) PS at the heating rate of $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and the dynamic thermal degradation curves of (d) the cellulose and (e) the polymer mixture at the heating rates of $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

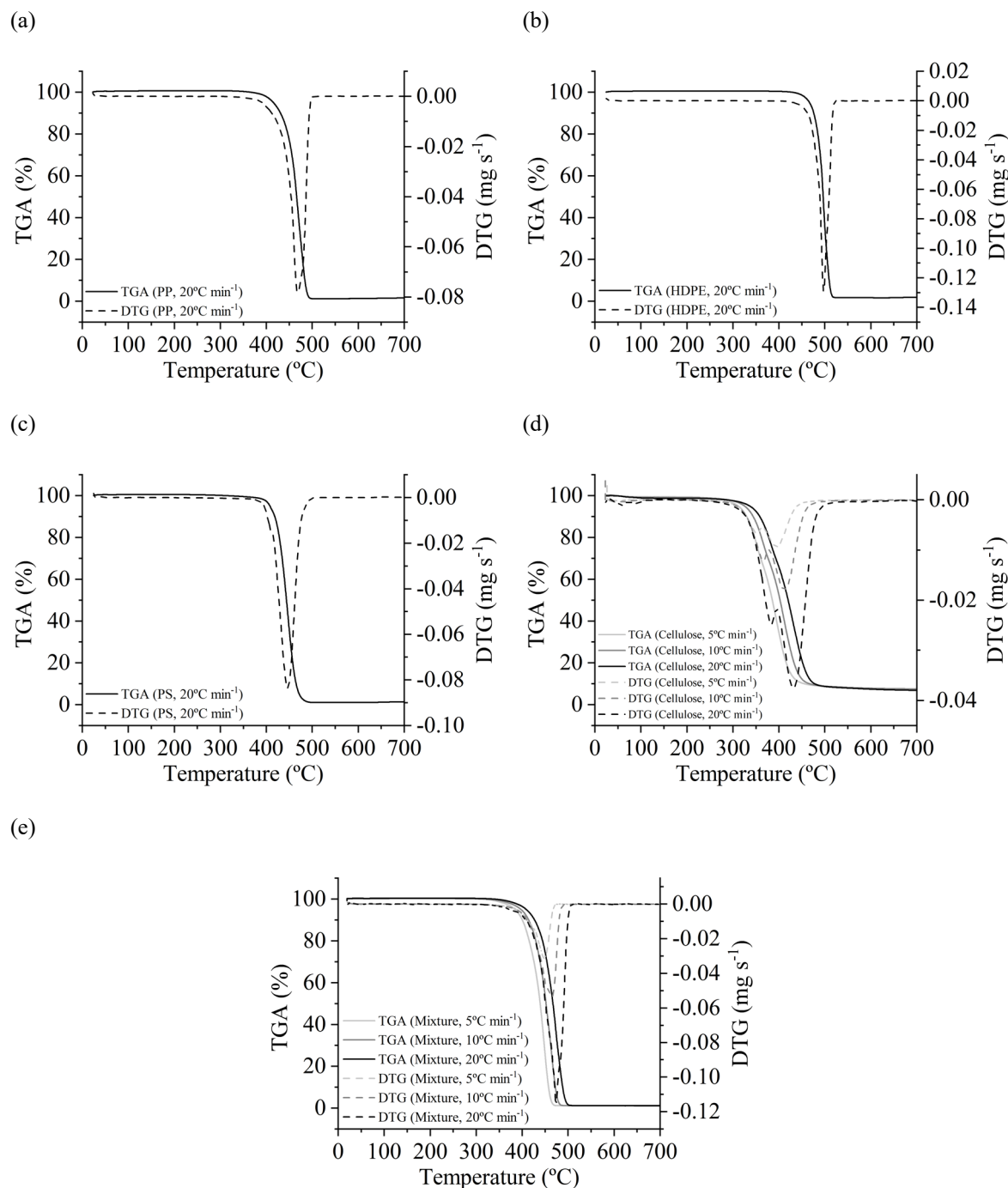


Table 4 shows the *onset* temperature (T_o), the *endset* temperature (T_e), and the maximum degradation rate temperature (T_m), as well as the DTG peaks and the respective weight loss for the polymers evaluated.

Two weight losses were observed for the cellulose sample (Table 4), the first degradation with a maximum rate at around 353 °C – 384 °C, attributed to the hemicellulose, and the second between 391 °C – 433 °C, due to the cellulose [66]. The cellulose and the hemicellulose represents about 90% of the sample mass and the remaining mass can be attributed to the lignin [66,67]. This sample composition was expected as the main raw material to the viscose production is wood, as mention in Section 4.1.

Table 4 - *Onset* (T_o), *endset* (T_e) and maximum degradation rate temperature (T_m) for the HCW polymers.

Polymer	β (°C min ⁻¹)	T_o (°C)	T_e (°C)	T_m (°C)		DTG (mg s ⁻¹)		Weight loss (%)	
				First weight loss	Second weight	First weight	Second weight	First weight	Second weight
PP	20	447.37	486.01	470.47		-0.08		99.41	-
HDPE	20	484.94	508.13	496.90		-0.14		98.68	-
PS	20	422.40	464.13	447.18		-0.08		99.44	-
Cellulose	5	349.39	421.95	353.56	391.70	-0.01	-0.001	33.47	58.59
	10	365.05	438.58	366.27	410.03	-0.01	-0.02	30.12	60.48
	20	376.65	460.44	384.00	433.12	-0.02	-0.04	30.78	60.09
Mixture	5	424.94	460.49	450.09	-	-0.03		99.06	
	10	429.61	475.37	464.61	-	-0.05	-	98.94	
	20	444.48	489.99	472.73	-	-0.12	-	99.03	

Comparing the *onset* and *endset* temperatures (Table 4), it was possible to verify that the polymer mixture degrades in the same interval of PP, which was expected as the PP is the major polymer in the mixture. Furthermore, the two weight loss peaks from cellulose do not appear in the thermograms of the mixture. The observation of a unique peak may be caused by the interaction between the polymers in the mixture resulting in only one degradation peak [40].

5.2 FTIR

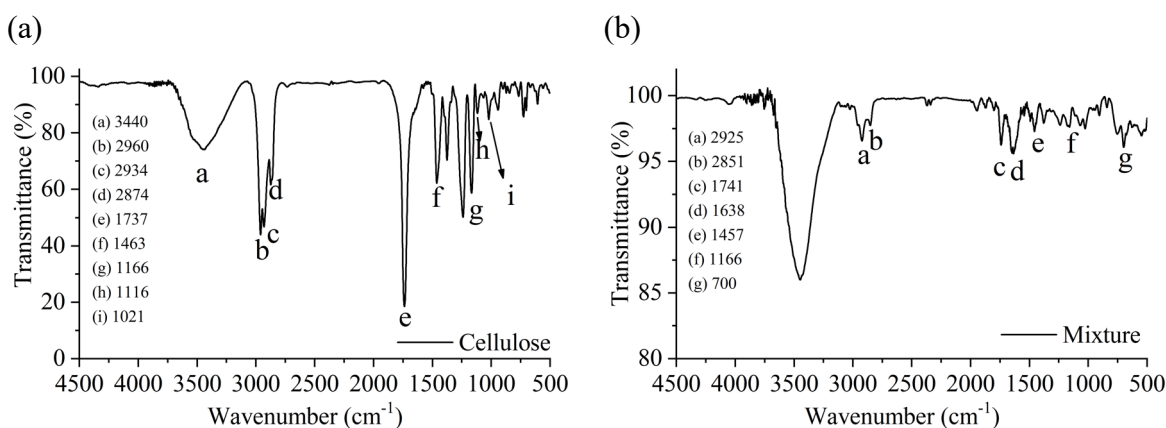
The FTIR analysis allowed identifying the polymeric composition of the HCW samples evaluated in this study. The cellulose and the polymer mixture are presented in Fig. 2, and the FTIR results of PP, HDPE, and PS can be found in our previous work [32]. Bands near 3448

cm^{-1} and 1638 cm^{-1} correspond to moisture, which is usual for the pressed disk technic with KBr [68].

The FTIR spectrum of the cellulose is presented in Figure 2 (a). The presence of the (C–H) stretching is visible at 2960 cm^{-1} and 2934 cm^{-1} , and the (CH_2) asymmetric stretching at 2874 cm^{-1} . The OH in plane bending appears at 1463 cm^{-1} , the C–O–C asymmetric stretching at 1166 cm^{-1} , the ring asymmetric stretching at 1116 cm^{-1} , and the Group C1 frequency at 893 cm^{-1} [69]. The (CO) stretching of hemicellulose is observed at 1737 cm^{-1} [70], and the phenolic function group are shown at wavenumbers of 3440 cm^{-1} and 1021 cm^{-1} [71].

Figure 2 (b) shows the FTIR spectrum of the polymer mixture. The band associated with symmetric and asymmetric deformation of (CH_2) groups presented in all the polymers used in this study at 2925 and 2851 cm^{-1} [72]. The (C – O – C) asymmetric stretching of the cellulose appears at 1166 cm^{-1} . The (CO) stretching of hemicellulose is also observed at 1737 cm^{-1} [70]. The aromatic ring stretching from PS is assignable at 1638 cm^{-1} [72,73]. The (CH_2) bend is visible at 1457 cm^{-1} , due to the HDPE and PP presence [73]. The band at 700 cm^{-1} can be attributed to (CH_2) rock vibration or even due to the aromatic (C-H) out-of-plane bend from PS.

Figure 2 - FTIR spectra obtained from the (a) cellulose and the (b) mixture.



5.4 Parameter estimation

Considering the Friedman isoconversional method (FR), data from 5% to 95% of conversion, in a step-size of 5%, were used to estimate the kinetic parameters, considering 19 data points. For the nonlinear parameter estimation, the same interval of conversion was applied, but all values were contemplated to estimate the kinetic parameters (collected at each

1 s in the TGA). Therefore, the number of data points in each interval (N) changed according to the polymer evaluated, and are presented in Table 5, besides their corresponded temperature interval, from the initial (T_i) to the final degradation temperatures (T_f), relatives to the temperature at 5 and 95% of conversion, respectively.

Table 5 - Number of data points used for the parameters estimation and temperature interval considered

Polymer	β (°C min ⁻¹)	N (Friedman)	N (nonlinear parameter estimation)	T_i (°C) ($\alpha = 5\%$)	T_f (°C) ($\alpha = 95\%$)
PP	20	-	213	415.39	486.37
HDPE	20	-	133	466.76	511.39
PS	20	-	185	407.71	469.39
Cellulose	20	19	398	334.57	467.31
Mixture	20	19	246	409.35	491.49

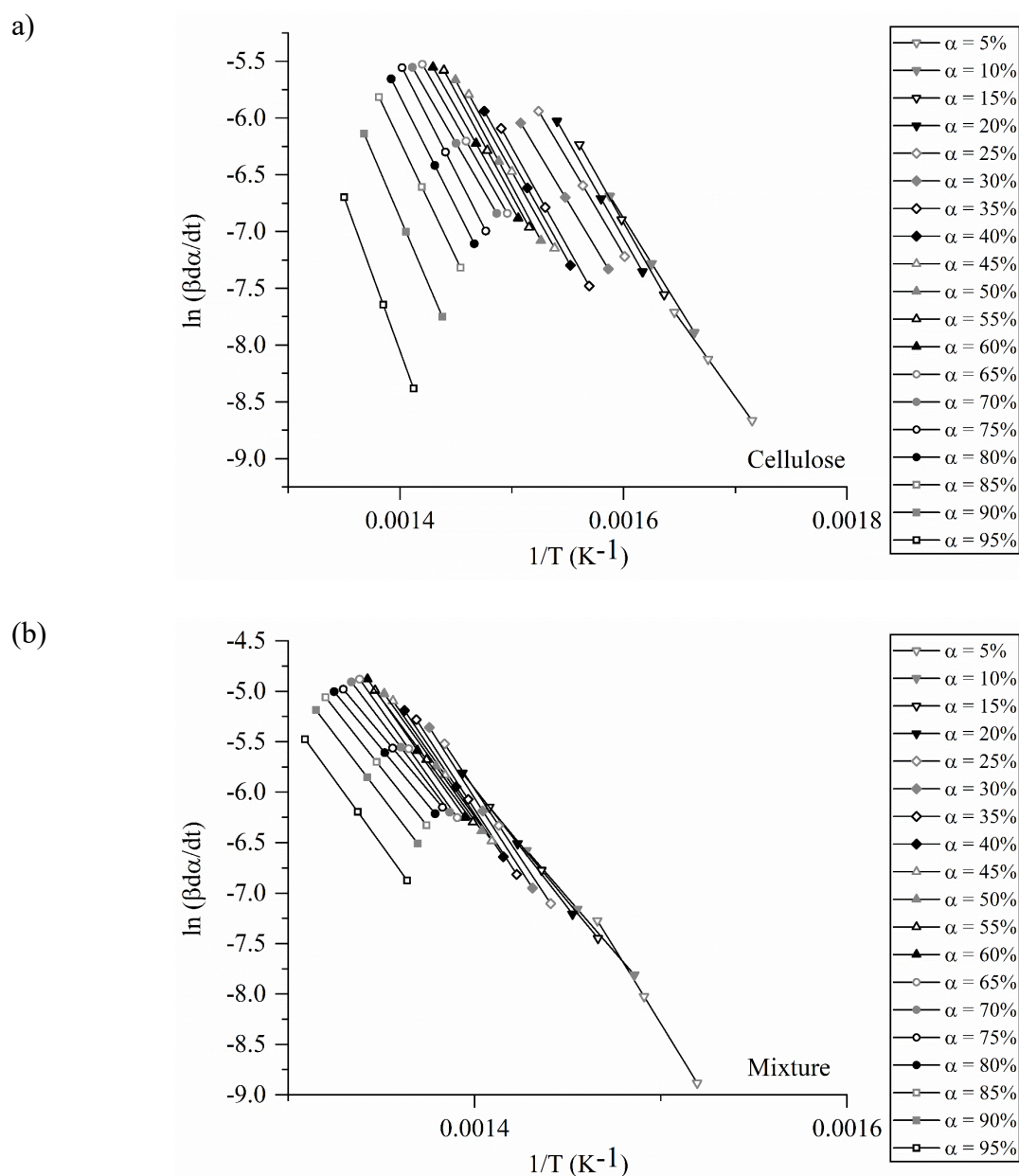
5.4.1 Friedman isoconversional method

The conversion (α) in the range from 5% to 95%, is presented in Figure 3 (a) for the cellulose and in Figure 3 (b) for the mixture. Each data set was composed of three points, corresponding to the heating rates of 5, 10, and 20 °C min⁻¹, which generates a linear trend line. Plotting $\ln(\beta d\alpha/dT)$ versus $1/T$ (**Appendix A**), the intercept and the slope obtained were used to determine the E_a and $\ln A$, considering a first order (F1) the reaction model. The outcome of this calculation was summarized in **Appendix B**. Table 6 shows the average values of E_a and $\ln A$ found.

Table 6 - Initial guess values of kinetic parameters estimated using Friedman isoconversional method

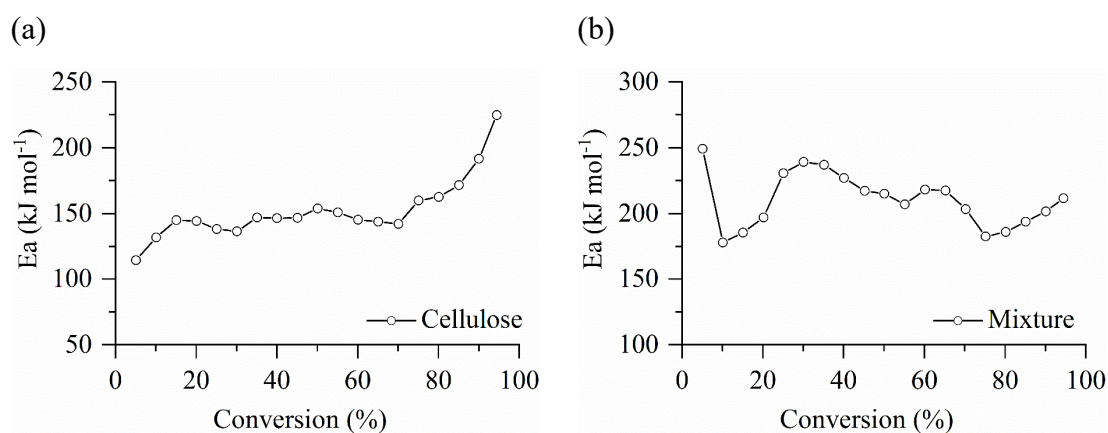
Polymer	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\ln A$ (-)
Cellulose	152.45 ± 23.70	21.61 ± 3.71
Mixture	210.37 ± 20.48	29.97 ± 3.40

Figure 3 - Friedman graphs for (a) the cellulose and (b) the mixture for the conversion in the range from 5% to 95%.



The values of E_a obtained are plotted versus α in Figure 4. A fluctuation is observed to cellulose and the mixture. The E_a variation at the beginning and end of the process can be attributed to small errors when isoconversional methods are used [36,74]. Observing the results for cellulose, an increase is observed during almost all the process, unlike found in the work of [41], what can be explained by the presence of the acrylate resin, for which the E_a increases with conversion [75].

Figure 4 - Estimated values for the E_a using the Friedman isoconversional method to (a) the cellulose and (b) the mixture.

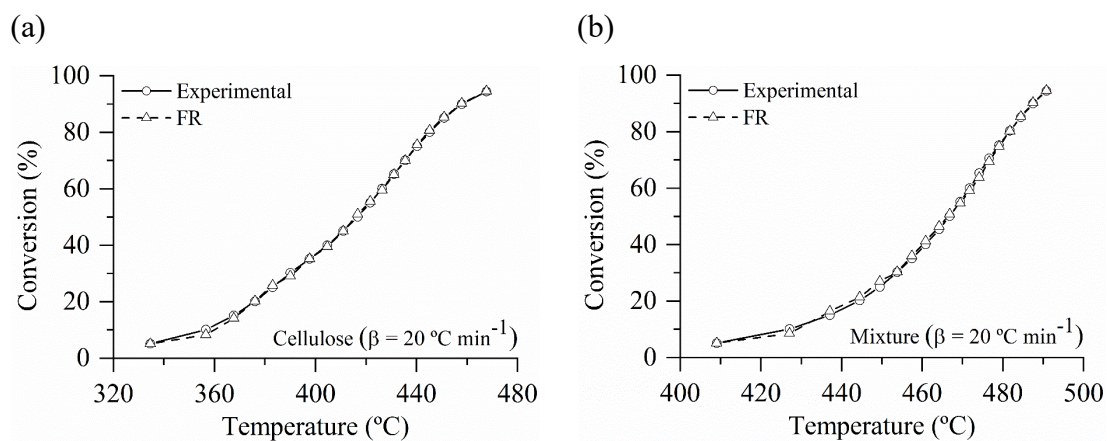


According to [14], a satisfactory value of E_a is reached when the difference between its maximum ($E_{a,max}$) and minimum ($E_{a,min}$), is less than 10% of the average value ($E_{a,average}$), represented by Eq. 17. Otherwise, the process cannot be described by a single-step one. For cellulose, these values are from $114.49 \text{ kJ mol}^{-1}$ to $224.95 \text{ kJ mol}^{-1}$, and for the mixture, from $177.90 \text{ kJ mol}^{-1}$ to $249.31 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**Appendix B**), and the average values are presented in Table 6. The difference of 72.45% and 33.94% for the cellulose and the mixture, respectively, were found. Therefore, these results confirmed the presence of more than one thermal degradation reaction in both cases.

$$E_{a,variation}(\%) = \frac{E_{a,max} - E_{a,min}}{E_{a,average}} \cdot 100 \quad (17)$$

The conversion values obtained considering the Friedman isoconversional method fits the experimental data, as shown in Figure 5, exemplified to $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figure 5 - Experimental data and estimated values of conversion using Friedman isoconversional method (FR) to the (a) cellulose, and the (b) mixture at the heating rate of $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



5.4.2 Nonlinear parameter estimation

The nonlinear parameter estimation technique was performed to obtain the kinetic parameters of the thermal degradation of PP, HDPE, PS, cellulose, and the polymer mixture at the heating rate of $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$. The mass-dependent reaction model, $f(\alpha)$, was evaluated considering a first order (F1, Table 1) and the Šesták–Berggren reaction model (SB, Eq. 8). The results are presented in Table 7.

Table 7 - Kinetic parameters estimated using first order (F1) and the Šesták–Berggren (SB) reaction models

Polymer	Model	E_a (kJ mol^{-1})	A (s^{-1})	n	m	SSE	SAE	AIC	R_{adj}^2	R^2
PP	F1	297.41	4.60×10^{18}	1	0	0.02571	1.99791	-1919.71011	0.99940	0.99940
	SB	312.04	3.11×10^{19}	0.68	-0.28	0.01059	1.32165	-2108.56021	0.99974	0.99974
HDPE	F1	504.65	1.96×10^{32}	1	0	0.01010	0.97284	-1259.51028	0.99959	0.99959
	SB	442.43	1.39×10^{28}	1.03	0.20	0.00910	0.92664	-1273.46750	0.99964	0.99964
PS	F1	272.07	3.28×10^{17}	1	0	0.01560	1.42942	-1733.42614	0.99961	0.99961
	SB	217.57	5.71×10^{13}	1.22	0.39	0.00014	0.12232	-2606.51735	0.99999	0.99999
Cellulose	F1	100.98	4.61×10^4	1	0	0.04279	3.50600	-3634.85621	0.99937	0.99937
	SB	144.34	5.45×10^7	0.91	-0.57	0.02674	2.80881	-3822.06010	0.99962	0.99962
Mixture	F1	247.15	8.97×10^{14}	1	0	0.01782	1.77817	-2342.98766	0.99962	0.99962
	SB	242.91	3.07×10^{14}	0.70	-0.17	0.00236	0.63349	-2840.86000	0.99995	0.99995

It can be seen that higher E_a are obtained along with the higher values of the A , as already reported in the literature [19]. The negative values of m in the SB equation (Eq. 9) found for the PP, cellulose, and the mixture are accepted and has been applied to fit the experimental data [29,76,77].

Considering the values of the statistical metrics (SSE , SAE , AIC , R_{adj}^2 and R^2), the methodology proposed in this work is efficient to estimate the kinetic parameters for the polymers evaluated. Moreover, the Šesták–Berggren reaction model (SB) was better than the first order (F1), since the correlation coefficient is closest to 1 and the statistical metrics presented the best values for all cases evaluated.

Assuming a SB reaction model, the generic form of the kinetic equation, Eq. 6, needs the estimation of four kinetic parameters (E_a , A , n , m), while the FR needs only two parameters (E_a and A). The R_{adj}^2 and the AIC (Eq. 13 and 16, respectively) consider the number of parameters of the model, different from the other metrics (SAE , SSE , and R^2), being the most accurate when the higher value of R_{adj}^2 and the smallest AIC (Session 3.3) are obtained. These metrics are the most appropriate in this study, and therefore confirm that the SB is the best model.

The parameters from literature (Table 2) were applied as initial guesses to estimate the kinetic parameters for PP, HDPE, and PS, and the Friedman isoconversional method (FR) provided the initial guesses to the cellulose and the mixture, as the data for these polymers was not reported in literature. The nonlinear parameter estimation methodology proposed in this work was able to estimate the kinetic parameters in both cases, considering the statistic metrics evaluated.

The use of the literature data as the first guess represented a good advantage over the Friedman isoconversional method since only one heating rate is necessary to precisely determine the kinetic parameters, saving time, reagents, and therefore reducing the determination cost of the process. A similar methodology showed a good agreement between literature and experimental data [31].

The nonlinear parameter estimation proposed in this work presents a unique value of E_a and A , and n and m when the SB were considered, validated to all interval of conversion, from 5% to 95%, instead of values that change with conversion, as considered in the Friedman isoconversional method. One more advantage of this approach is that the presence of intermediate reactions and the contribution of each one in the kinetic degradation does not need to be considered, as described in some works [19,78].

The presence of more than one thermal degradation reaction for cellulose and polymer mixture was confirmed, as aforementioned in Section 5.4.1. Nonetheless, the model with the nonlinear estimated parameters was able to fit the experimental data, even in this case.

Comparing the kinetic parameters found in this study to the literature (Table 2), for the PP, HDPE, and PS, differences can be attributed to variation in sample size, the flow rate of inert gas, choice of the kinetic model, the difference in the polymer composition, and analysis methodology [16].

The kinetic parameters estimated for the cellulose and the mixture evaluated in this work were not reported in the literature. Therefore, for numerical estimation, the Friedman isoconversional method (Table 6) were considered as initial guesses to nonlinear parameter estimation.

The values obtained to the cellulose, considering the nonlinear parameter estimation, $E_a = 100.98 \text{ kJ mol}^{-1}$, are out of the interval of the E_a obtained in the Friedman isoconversional method (FR), from 114.50 to 224.95 kJ mol^{-1} (**Appendix B**), differing in 50,97% to the medium value of FR, $E_a = 152.45 \text{ kJ mol}^{-1}$, to the F1 reaction model (Table 6). However, the difference between the medium value of the FR and the nonlinear parameter estimation considering the SB reaction model ($E_a = 144.34 \text{ kJ mol}^{-1}$) is only 5.62%, and therefore this model can predict the kinetic parameter for this polymer.

For the mixture evaluated, both F1 and SB reactions model were able to predict experimental data (Table 7), with a difference of 17.48% and 15.47%, respectively, to the medium value obtained for the Friedman isoconversional method (Table 6). In this case, over again, the SB is the best reaction model.

It is important to highlight that the nonlinear parameter estimation proposed in this work considered the estimative of E_a , A , and even more n and m to the SB reaction model. The studies evaluated in the literature considered fixed values of E_a and A obtained using the Friedman isoconversional method and only fit the reaction model evaluating the best values of m and n for the SB [17,18].

In a similar approach, the E_a was fixed and the order of a power-law reaction model, the A , and the weight fraction of each devolatilization reaction [19] was determined. Thus, there was a decrease in the degree of freedom of the multivariate nonlinear regression, but a lower coefficient of regression can be active [19].

The methodologies proposed in these works [17–19] are chosen to guarantee that the same values obtained from Friedman isoconversional method are considered for nonlinear estimation parameters, considering Friedman a standard procedure.

There are a lot of different methods to estimate the kinetic parameters accepted in the literature (**Appendix A**) and even when they are applied to the same polymer, differences can be found, as presented in Table 2. To evaluate the accuracy of the method, the works consider the fit between theoretical and experimental data [11,79], and the use of statistical metrics as the t criteria [40], use of correlation factor determined by a least-squares method [30] and the Pearson linear correlation coefficient [9]. The graphical comparisons between the experimental and theoretical values obtained for the conversion of all polymers, considering SB and F1 models, are illustrated in Figure 6.

According to these results, it is possible to infer a good agreement between the experimental data and the values simulated by the nonlinear parameter estimation method proposed in this work, which corroborates with the statistic metrics evaluated (Table 7). Therefore, the methodology proposed can be used to estimate the kinetic parameters of pure polymers and mixtures.

6 Conclusion

Kinetic parameter estimation of nonlinear reaction models applied to the thermal degradation of health-care waste polymers was investigated in the present work. The PP, HDPE, PS, cellulose, and a mixture containing these polymers (85% of PP, 6% of HDPE, 5% of PS, and 4% of cellulose) were evaluated.

Based on the TGA applied using different heating rates, it was possible to verify that the temperature interval and the temperature of the maximum degradation rate are highly influenced by the main component in the mixture, in this work, the PP.

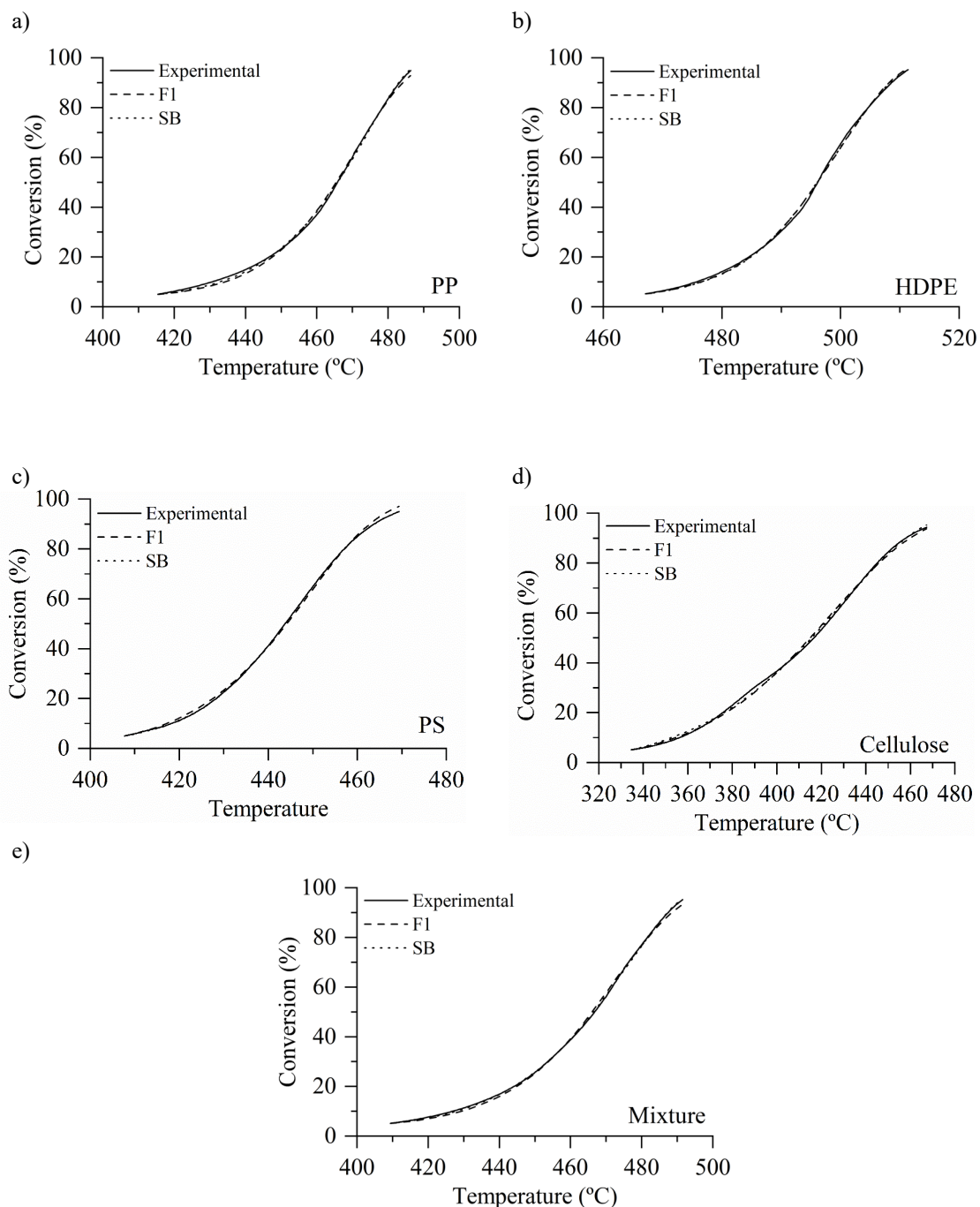
FTIR analysis allowed the identification of a polymeric composition, been able to identify the presence of mixtures, as the acrylate resin in the composition of the cellulose sample used in this study. Moreover, the cellulose polymorphism can be identified, which influences the thermal degradation kinetics parameters.

The Friedman isoconversional method could predict the kinetic parameter of a pure polymer or a mixture and is one of the most used in literature. However, this method needs at least three heating rates to obtain the E_a and $\ln A$ through the use of linear regression, to constant values of conversion, usually assuming a first order or a Šesták–Berggren reaction model.

A nonlinear parameter estimation using the MatLab® built-in routine *fminsearch* to estimate the kinetic parameters, and the numerical integration of the generic form of the kinetic equation performed using the MatLab® built-in function *ode45*, were proposed in this work.

This approach could predict the kinetic parameters considering initial guess values from literature or from Friedman isoconversional method.

Figure 6 - Experimental data and estimated values of conversion using F1 and SB reaction models to the (a) PP, (b) HDPE, (c) PS, (d) the cellulose, and (e) the mixture at the heating rate of $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



The Šesták–Berggren reaction model showed the best performance to fit the experimental data when compared to the first order reaction model (F1), for all the pure

polymers and the mixture proposed. These results could be observed by the values of the statistical metrics (SSE , SAE , AIC , R_{adj}^2 and R^2) and by the graphical comparisons between the experimental and theoretical values.

The nonlinear parameter estimation proposed in this work stands out as an efficient technique to predict the kinetic parameters to the PP, HDPE, PS, cellulose, and the mixture of the polymers found in HCW.

References

- [1] WHO, Safe management of wastes from health-care activities., 2nd ed., WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2014.
- [2] N. Deng, Y. feng Zhang, Y. Wang, Thermogravimetric analysis and kinetic study on pyrolysis of representative medical waste composition, *Waste Manag.* 28 (2008) 1572–1580. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.05.024>.
- [3] U. Som, F. Rahman, S. Hossain, Recovery of Pyrolytic Oil from Thermal Pyrolysis of Medical Waste, *J. Eng. Sci.* 5 (2018) H5–H8. [https://doi.org/10.21272/jes.2018.5\(2\).h2](https://doi.org/10.21272/jes.2018.5(2).h2).
- [4] L. Qin, J. Han, B. Zhao, Y. Wang, W. Chen, F. Xing, Thermal degradation of medical plastic waste by in-situ FTIR, TG-MS and TG-GC/MS coupled analyses, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 136 (2018) 132–145. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.10.012>.
- [5] B.K. Lee, M.J. Ellenbecker, R. Moure-Eraso, Analyses of the recycling potential of medical plastic wastes, *Waste Manag.* 22 (2002) 461–470. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00006-5](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00006-5).
- [6] W.C. Huang, M.S. Huang, C.F. Huang, C.C. Chen, K.L. Ou, Thermochemical conversion of polymer wastes into hydrocarbon fuels over various fluidizing cracking catalysts, *Fuel.* 89 (2010) 2305–2316. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.04.013>.
- [7] N. Miskolczi, R. Nagy, Hydrocarbons obtained by waste plastic pyrolysis: Comparative analysis of decomposition described by different kinetic models, *Fuel Process. Technol.*

- 104 (2012) 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.031>.
- [8] A. Dash, Study on the thermal pyrolysis of medical waste (plastic syringe) for the production of useful liquid fuels, National Institute of Technology Rourkela, 2012. [http://ethesis.nitrkl.ac.in/3859/1/Study_on_the_thermal_Pyrolysis_of_Medical_Waste_\(Plastic_syringe\)_for_the_Production_of_useful_Liquid_Fuels.pdf](http://ethesis.nitrkl.ac.in/3859/1/Study_on_the_thermal_Pyrolysis_of_Medical_Waste_(Plastic_syringe)_for_the_Production_of_useful_Liquid_Fuels.pdf).
- [9] P. Das, P. Tiwari, Thermal degradation kinetics of plastics and model selection, *Thermochim. Acta.* 654 (2017) 191–202. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.06.001>.
- [10] T. Fateh, F. Richard, T. Rogaume, P. Joseph, Experimental and modelling studies on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of polymethyl methacrylate in nitrogen and air, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 120 (2016) 423–433. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.014>.
- [11] S. Khedri, S. Elyasi, Kinetic analysis for thermal cracking of HDPE: A new isoconversional approach, *Polym. Degrad. Stab.* 129 (2016) 306–318. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.011>.
- [12] A.Y. Snegirev, M.K. Handawy, V. V Stepanov, V.A. Talalov, Pyrolysis and combustion of polymer mixtures: Exploring additivity of the heat release rate, *Polym. Degrad. Stab.* 161 (2019) 245–259. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.037>.
- [13] A. Marcilla, A. Gómez, J.A. Reyes-Labarta, A. Giner, Catalytic pyrolysis of polypropylene using MCM-41: Kinetic model, *Polym. Degrad. Stab.* 80 (2003) 233–240. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00403-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00403-2).
- [14] S. Vyazovkin, *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*, 1st ed., Springer, Alabama, 2015.
- [15] J. Cai, Y. Wang, L. Zhou, Q. Huang, Thermogravimetric analysis and kinetics of coal/plastic blends during co-pyrolysis in nitrogen atmosphere, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.06.006>.

- [16] J. Nisar, G. Ali, A. Shah, M. Iqbal, R. Ali Khan, F. Anwar, R. Ullah, M. Salim Akhter, Fuel production from waste polystyrene via pyrolysis: Kinetics and products distribution, *Waste Manag.* 88 (2019) 236–247. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.035>.
- [17] P.E. Sánchez-Jiménez, L.A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, J.M. Criado, Nanoclay nucleation effect in the thermal stabilization of a polymer nanocomposite: A kinetic mechanism change, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 11797–11807. <https://doi.org/10.1021/jp302466p>.
- [18] P.E. Sánchez-Jiménez, L.A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, J. Pascual-Cosp, M. Benítez-Guerrero, J.M. Criado, An improved model for the kinetic description of the thermal degradation of cellulose, *Cellulose.* 18 (2011) 1487–1498. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9602-3>.
- [19] B. Danon, N.M. Mkhize, P. Van Der Gryp, J.F. Görgens, Combined model-free and model-based devolatilisation kinetics of tyre rubbers, *Thermochim. Acta.* 601 (2015) 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.12.003>.
- [20] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta.* 520 (2011) 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
- [21] H.L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 6 (1964) 183–195. <https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>.
- [22] A.W. Coats, J.P. Redfern, Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature.* 201 (1964) 68–69. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/201068a0>.
- [23] T. Ozawa, A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38 (1965) 1881–1886. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>.

- [24] H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702–1706. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>.
- [25] E.S. Freeman, B. Carroll, The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 394–397. <https://doi.org/10.1021/j150562a003>.
- [26] N. Deng, W.W. Wang, W.Q. Cui, Y.F. Zhang, H.T. Ma, Thermogravimetric characteristics and different kinetic models for medical waste composition containing polyvinyl chloride-transfusion tube, *J. Cent. South Univ.* 21 (2014) 1034–1043. <https://doi.org/10.1007/s11771-014-2034-0>.
- [27] T. Ozawa, Non-isothermal kinetics of consecutive reactions, *J. Therm. Anal. Calorim.* 60 (2000) 887–894. <https://doi.org/10.1023/A:1010111825431>.
- [28] M. Gharasoo, M. Thullner, M. Elsner, Introduction of a new platform for parameter estimation of kinetically complex environmental systems, *Environ. Model. Softw.* 98 (2017) 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.09.005>.
- [29] P.E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, J.M. Criado, M.J. Diáñez, L.A. Pérez-Maqueda, Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), *Polymer (Guildf)*. 51 (2010) 3998–4007. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.06.020>.
- [30] Y. Soudais, L. Moga, J. Blazek, F. Lemort, Comparative study of pyrolytic decomposition of polymers alone or in EVA/PS, EVA/PVC and EVA/cellulose mixtures, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 80 (2007) 36–52. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.033>.
- [31] Y. Soudais, L. Moga, J. Blazek, F. Lemort, Coupled DTA-TGA-FT-IR investigation of pyrolytic decomposition of EVA, PVC and cellulose, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 78 (2007) 46–57. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.04.005>.

- [32] J.B. Lourenço, T.S. Pasa, D.A. Bertuol, N.P.G. Salau, An approach to assess and identify polymers in the health-care waste of a Brazilian university hospital, *J. Environ. Sci. Heal. Part A. 1* (2020) 1–20. <https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1744405>.
- [33] J. Sestak, G. Berggren, Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures, *Thermochim. Acta.* 3 (1971) 1–12.
- [34] M.I.G. Miranda, C.I.D. Bica, S.M.B. Nachtigall, N. Rehman, S.M.L. Rosa, Thermochimica Acta Kinetic thermal degradation study of maize straw and soybean hull celluloses by simultaneous DSC-TGA and MDSC techniques, *Thermochim. Acta.* 565 (2013) 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.04.012>.
- [35] A.A. Jain, A. Mehra, V. V Ranade, Processing of TGA data: Analysis of isoconversional and model fitting methods, *Fuel.* 165 (2016) 490–498. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.042>.
- [36] F. Xu, B. Wang, D. Yang, J. Hao, Y. Qiao, Y. Tian, Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR: Pyrolysis behaviors and kinetic analysis, *Energy Convers. Manag.* 171 (2018) 1106–1115. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.047>.
- [37] S. Majoni, A. Chaparadza, Thermal degradation kinetic study of polystyrene/organophosphate composite, *Thermochim. Acta.* 662 (2018) 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.02.001>.
- [38] H.H. Horowitz, G. Metzger, A New Analysis of Thermogravimetric Traces, *Anal. Chem.* 35 (1963) 1464–1468. <https://doi.org/10.1021/ac60203a013>.
- [39] J.H. Flynn, L.A. Wall, A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* 4 (1966) 323–328. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>.
- [40] R. Navarro, L. Torre, J.M. Kenny, A. Jiménez, Thermal degradation of recycled

- polypropylene toughened with elastomers, *Polym. Degrad. Stab.* 82 (2003) 279–290. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00222-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00222-2).
- [41] T. Akahira, T. Sunose, Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials, *Res Rep Chiba Inst Technol.* 16 (1971) 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.09.020>.
- [42] J.M. Criado, Kinetic analysis of DTG data from master curves, *Thermochim. Acta.* 24 (1978) 186–189. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(78\)85151-X](https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)85151-X).
- [43] M.J. Starink, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochim. Acta.* 404 (2003) 163–176. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00144-8).
- [44] S. Vyazovkin, Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 178–183. [https://doi.org/10.1002/1096-987X\(20010130\)22:2<178::AID-JCC5>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/1096-987X(20010130)22:2<178::AID-JCC5>3.0.CO;2-#).
- [45] S. Vyazovkin, Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature, *J. Comput. Chem.* 18 (1997) 393–402. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199702\)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199702)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P).
- [46] J.A. Augis, J.E. Bennett, Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method, *J. Therm. Anal.* 13 (1978) 283–292. <https://doi.org/10.1007/BF01912301>.
- [47] M.A. Henrique, W. Pires, F. Neto, H. Alves Silvério, D. Ferreira Martins, L. Vinícius, A. Gurgel, H. Da, S. Barud, L. Carlos De Morais, D. Pasquini, Kinetic study of the thermal decomposition of cellulose nanocrystals with different polymorphs, cellulose I and II, extracted from different sources and using different types of acids, *Ind. Crops Prod.* 76 (2015) 128–140. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.048>.
- [48] P.E. Sánchez-Jiménez, L.A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, J.M. Criado, *Thermochimica*

Acta Generalized master plots as a straightforward approach for determining the kinetic model: The case of cellulose pyrolysis, *Thermochim. Acta.* 552 (2013) 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>.

- [49] S. Vyazovkin, The truncated Šesták–Berggren equation is still the Šesták–Berggren equation, just truncated, *J. Therm. Anal. Calorim.* 127 (2017) 1125–1126. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5215-7>.
- [50] S. Majoni, A. Chaparadza, Thermal degradation kinetic study of polystyrene/organophosphate composite, *Thermochim. Acta.* 662 (2018) 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.02.001>.
- [51] X. Wang, M. Hu, W. Hu, Z. Chen, S. Liu, Z. Hu, B. Xiao, Thermogravimetric kinetic study of agricultural residue biomass pyrolysis based on combined kinetics, *Bioresour. Technol.* 219 (2016) 510–520. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.136>.
- [52] R. Balart, D. Garcia-Sanoguera, L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, S. Torres-Giner, Kinetic analysis of the thermal degradation of recycled acrylonitrile-butadiene-styrene by non- isothermal thermogravimetry, *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 1–23. <https://doi.org/10.3390/polym11020281>.
- [53] Q.L. Yan, S. Zeman, J.G. Zhang, P. He, T. Musil, M. Bartošková, Multi-stage decomposition of 5-aminotetrazole derivatives: Kinetics and reaction channels for the rate-limiting steps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 24282–24291. <https://doi.org/10.1039/c4cp03479a>.
- [54] B.S. Bevilacqua, N.P.G. Salau, Curve Fits for Thermodynamic Properties of Butanol Fuel, *SAI Int.* (2015). <https://doi.org/10.4271/2015-36-0505>.
- [55] J.C. Lagarias, J.A. Reeds, M.H. Wright, P.E. Wright, Convergence Properties of the Nelder--Mead Simplex Method in Low Dimensions, *SIAM J. Optim.* 9 (1998) 112–147. <https://doi.org/10.1137/S1052623496303470>.

- [56] MathWorks, Optimizing Nonlinear Functions, (2020).
<https://www.mathworks.com/help/matlab/math/optimizing-nonlinear-functions.html>
(accessed January 5, 2020).
- [57] J.R. Dormand, P.J. Prince, A family of embedded Runge-Kutta formulae, *J. Comput. Appl. Math.* 6 (1980) 19–26. [https://doi.org/10.1016/0377-0427\(86\)90027-0](https://doi.org/10.1016/0377-0427(86)90027-0).
- [58] L.F. Shampine, M.W. Reichelt, The MATLAB ODE SUITE, *SIAM J .Sci .Comput.* 18 (1997) 1–22. <https://doi.org/10.1137/S1064827594276424>.
- [59] T.O. Kvalseth, Cautionary Note about R^2 , *Am. Stat.* 39 (1985) 279–285.
<https://doi.org/10.1080/00031305.1985.10479448>.
- [60] R.R. Karri, J.N. Sahu, Process optimization and adsorption modeling using activated carbon derived from palm oil kernel shell for Zn (II) disposal from the aqueous environment using differential evolution embedded neural network, *J. Mol. Liq.* 265 (2018) 592–602. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.040>.
- [61] D.R. Anderson, K.P. Burnham, Avoiding Pitfalls When Using Information-Theoretic Methods, *J. Wildl. Manage.* 68 (2002) 912–918. <https://doi.org/10.2307/3803155>.
- [62] T.M. Stepanik, D.E. Ewing, R. Whitehouse, Electron treatment of wood pulp for the viscose process, *Radiat. Phys. Chem.* 57 (2000) 377–379.
[https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(99\)00408-9](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(99)00408-9).
- [63] S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M.L. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J.J. Suñol, ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations, *Thermochim. Acta.* 590 (2014) 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036>.
- [64] Y.P. Yang, Y. Zhang, Y.X. Lang, M.H. Yu, Structural ATR-IR analysis of cellulose fibers prepared from a NaOH complex aqueous solution, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 213 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/213/1/012039>.

- [65] A. Grzabka-Zasadzinska, T. Amietszajew, S. Borysiak, Thermal and mechanical properties of chitosan nanocomposites with cellulose modified in ionic liquids, *J. Therm. Anal. Calorim.* 130 (2017) 143–154. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6295-3>.
- [66] F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, Y. Xu, Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis, (2007). <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2007.10.012>.
- [67] H. Ye, Y. Zhang, Z. Yu, J. Mu, Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the morphology and mechanical properties of metakaolin-based geopolymer, *Constr. Build. Mater.* 173 (2018) 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.028>.
- [68] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, Spectrometric identification of organic compounds, 7th ed., John Wiley & Sons, United States of America, 2005.
- [69] F. Carrillo, X. Colom, J.J. Suñol, J. Saurina, Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres, (2004). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003>.
- [70] A.V. Rajulu, A. Venu Nadhan, R. Rama Devi, Properties of ligno-cellulosic bilayered vegetable fabric from ridge gourd, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 2338–2342. <https://doi.org/10.1002/app.24475>.
- [71] M. Zhang, F.L.P. Resende, A. Moutsoglou, D.E. Raynie, Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 98 (2012) 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.05.009>.
- [72] M.R. Jung, F.D. Horgen, S. V. Orski, V. Rodriguez C., K.L. Beers, G.H. Balazs, T.T. Jones, T.M. Work, K.C. Brignac, S.-J. Royer, K.D. Hyrenbach, B.A. Jensen, J.M. Lynch, Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms, *Mar. Pollut. Bull.* 127 (2018) 704–716. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.061>.

- [73] R.C. Asensio, M.S.A. Moya, J.M. de la. Roja, M. Gómez, Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy, *Anal Bioanal Chem.* 395 (2009) 2081–2096. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3201-2>.
- [74] M. Hu, Z. Chen, S. Wang, D. Guo, C. Ma, Y. Zhou, J. Chen, M. Laghari, S. Fazal, B. Xiao, B. Zhang, S. Ma, Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser - Suzuki deconvolution, and iso-conversional method, *118* (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.058>.
- [75] L.H. Nguyen, M. Gu, Decomposition Kinetics, Life Estimation, and Dielectric Study of an Acrylate based Photopolymer for Microfabrication and Photonic Applications, *Macromol. Chem. Phys.* 206 (2005) 1659–1664. <https://doi.org/10.1002/macp.200500136>.
- [76] Q.L. Yan, S. Zeman, J.G. Zhang, P. He, T. Musil, M. Bartošková, Multi-stage decomposition of 5-aminotetrazole derivatives: Kinetics and reaction channels for the rate-limiting steps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 24282–24291. <https://doi.org/10.1039/c4cp03479a>.
- [77] N. V. Muravyev, A.N. Pivkina, N. Koga, Critical appraisal of kinetic calculation methods applied to overlapping multistep reactions, *Molecules.* 24 (2019) 1–16. <https://doi.org/10.3390/molecules24122298>.
- [78] X. Wang, M. Hu, W. Hu, Z. Chen, S. Liu, Z. Hu, B. Xiao, Thermogravimetric kinetic study of agricultural residue biomass pyrolysis based on combined kinetics, *Bioresour. Technol.* 219 (2016) 510–520. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.136>.
- [79] X. Yang, Y. Zhao, R. Li, Y. Wu, M. Yang, A modified kinetic analysis method of cellulose pyrolysis based on TG–FTIR technique, *Thermochim. Acta.* 665 (2018) 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.05.008>.

APPENDIX A

Table A - Models reported in literature to predict kinetic parameters

Method	Equation	Plot
Friedman [21]	$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{RT}$	$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$
Horowitz - Metzger [38]	$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) \right] = \frac{E_a \theta}{RT_s^2}$	$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) \right] = f(\theta)$
Flynn - Wall [39]	$d(\ln\beta) = -1.052 \frac{E_a}{R} d \left(\frac{1}{T} \right)$	$\ln\beta = f \left(\frac{1}{T} \right)$
Coats - Redfern [22]	$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT}$	$\ln \left[\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = f \left(\frac{1}{T} \right)$
Flynn - Wall- Ozawa [23,39]	$\ln\beta = \ln \left[\frac{AE_a}{Rg(\alpha)} \right] - 5.331 - 1.052 \left(\frac{E_a}{RT} \right)$	$\ln\beta = f \left(\frac{1}{T} \right)$
Kissinger [24]	$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta} \right) e^{-\frac{E_a}{RT}} (1-\alpha)^n$	$\left[\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) \right] = f \left(\frac{1}{T_m} \right)$
Kissinger - Akahira - Sunose [24,41]	$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left[\frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right] - \left(\frac{E_a}{RT} \right)$	$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$
Ozawa [23]	$\ln(\beta) = -\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) + \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{RT}$	$\ln\beta = f \left(\frac{1}{T} \right)$
Criado [42]	$\frac{z(\alpha)}{z(0.5)} = \frac{[f(\alpha)g(\alpha)]}{[f(0.5)g(0.5)]} = \left(\frac{T_\alpha}{T_{0.5}} \right)^2 \frac{(d\alpha/dt)_\alpha}{(d\alpha/dt)_{0.5}}$	$\alpha = f \left[\left(\frac{T_\alpha}{T_{0.5}} \right)^2 \frac{(d\alpha/dt)_\alpha}{(d\alpha/dt)_{0.5}} \right]$
Advanced isoconversional method - AICM [44,45]	$\varphi(E_a) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_a, T_i(t_\alpha)]}{J[E_a, T_j(t_\alpha)]}$	$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$
Starink [43]	$\ln \left(\frac{\beta}{T^{1.92}} \right) = \text{Constant} - 1.0008 \left(\frac{E_a}{RT} \right)$	$\ln \left(\frac{\beta}{T^{1.92}} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$
Augis - Bennett [46]	$\ln \left(\frac{\beta}{T_m - T_0} \right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$	$\ln \left(\frac{\beta}{T_m - T_0} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$

$\theta = T - T_s$, where T_s is the reference temperature; T_m is the peak temperature of the Derivative thermogravimetry (DTG); T_0 is the onset temperature.

APPENDIX B

Table B - Data for the Friedman parameters estimation to the cellulose and the mixture

Cellulose				Mixture			
α (-)	E (kJ mol ⁻¹)	ln (A)	R ²	α (-)	E (kJ mol ⁻¹)	ln (A)	R ²
0.05	114.4945	15.0034	1.0000	0.05	249.3088	36.7334	1.0000
0.10	131.7241	18.5734	0.9971	0.10	177.9010	24.0848	0.9981
0.15	145.0342	21.1521	0.9991	0.15	185.5043	25.4307	0.9985
0.20	144.1943	20.9142	1.0000	0.20	196.9120	27.4182	0.9984
0.25	138.1848	19.6808	0.9994	0.25	230.6071	33.1489	0.9968
0.30	136.3944	19.0525	0.9985	0.30	239.1435	34.5687	0.9999
0.35	147.0314	20.7029	1.0000	0.35	237.0206	34.1726	0.9990
0.40	146.4793	20.5657	0.9996	0.40	226.9435	32.5100	0.9974
0.45	146.6744	20.5901	1.0000	0.45	217.1880	30.9314	0.9960
0.50	153.6940	21.8261	0.9977	0.50	215.0015	30.6167	0.9987
0.55	150.8279	21.3281	0.9991	0.55	206.9144	29.3248	0.9986
0.60	145.1657	20.3248	0.9990	0.60	218.1822	31.2694	0.9956
0.65	143.8295	20.0911	0.9999	0.65	217.3803	31.1650	0.9889
0.70	142.0546	19.7629	0.9999	0.70	203.3255	28.9251	0.9946
0.75	159.9338	22.8026	0.9980	0.75	182.6062	25.6128	0.9980
0.80	162.6023	23.1816	0.9931	0.80	186.0108	26.2520	1.0000
0.85	171.6838	24.6095	0.9976	0.85	193.8641	27.6204	0.9981
0.90	191.5600	27.6827	0.9987	0.90	201.5868	29.0047	0.9997
0.95	224.9471	32.7169	0.9974	0.95	211.5386	30.7132	0.9960

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os dados sobre Resíduos de Serviços de Saúde apresentados nesta tese são relativos à Unidade de Cirurgia Geral – Serviço de Internação (UCG), do Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM). Para que os mesmos pudessem ser utilizados nesta pesquisa foi necessário o contato com a Gerência de Ensino e Pesquisa do HUSM (GEP), de forma a se ter acesso a informações restritas.

O procedimento apresentado no Anexo B, definido pela GEP (2018), foi seguido para que houvesse um cadastro do projeto no Sistema Integrado de Ensino da UFSM, sob o número 58144, e outro cadastro na Gerência de Ensino e Pesquisa do HUSM, inscrito sob o número 127/2017. Com a aprovação da GEP, a UCG foi visitada para que houvesse maior entendimento sobre o funcionamento e gestão de RSS na unidade.

A UCG foi escolhida para este estudo por ser a maior unidade do hospital e por produzir resíduos de todos os Grupos (A, B, C, D e E). A partir de conversas com a enfermeira responsável pelo setor, Ma. Thiana Sebben Pasa, estudo de documentos do hospital (HUSM, 2017; TAMIOZZO, 2017) e legislação vigente (ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA., 2018), verificou-se a importância de se avaliar o potencial de reciclagem dos resíduos dos Grupos A e E, os quais são atualmente encaminhados para aterro industrial após seu consumo, sem possibilidade de reciclagem, seguindo a lei em vigor no Brasil (ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA., 2018).

Na Tabela 4 é apresentado o resultado da avaliação dos dados de geração de resíduos para o HUSM e a UCG para o período de estudo definido nesta tese, de 1º de agosto de 2018 a 31 de julho de 2019, fornecidos pelo Serviço de Higiene e Limpeza do HUSM. Para analisar os dados referentes ao número de pacientes no período, foi necessário o contato com o Serviço de Estatística do HUSM, o qual forneceu os dados necessários para a pesquisa mediante apresentação do cadastro realizado no GEP.

Os materiais que são descartados como resíduos do Grupo A e E, contendo polímeros em sua composição, foram fornecidos para a UCG pela Farmácia do Hospital e o Almoxarifado. Tendo os dados de consumo provenientes destas unidades para a UCG, fornecidos pelos setores, definiu-se o escopo da tese: dispositivos médicos descartados como resíduos do Grupo A (infecante) e Grupo E (perfurocortante), contendo polímeros em sua composição, para os quais mais de 1000 unidades fossem consumidas.

Tabela 4 - Dados de geração de resíduos do Grupo A e E pelo HUSM e UCG

Local	Tipo de resíduo	Total	Valor por paciente
UCG	Grupo A (kg)	11.897,15	0,69
	Grupo E (L)	7.820,19	0,45
	Total geral (kg)	32.199,56	
	Total geral (L)	10.371,58	
	Pacientes atendidos ao ano ¹	17.248,23	
HUSM	Grupo A (kg)	141.455,42	1,15
	Grupo E (L)	76.739,90	0,62
	Total geral (kg)	537.971,36	
	Total geral (L)	98.080,94	
	Pacientes atendidos ao ano ¹	123.134,10	

¹De acordo com o período do estudo, de 1º de agosto de 2018 a 31 de julho de 2019.

Fonte: Própria.

Para a análise dos dispositivos médicos selecionados, de forma a determinar sua composição, o HUSM forneceu gentilmente três exemplares de cada item, novos, em suas embalagens, antes do consumo. É importante salientar que o uso do resíduo produzido após o consumo não pôde ser realizado pois não há processo de autoclavagem destes resíduos no HUSM, o que permitiria sua descontaminação.

Para a retirada destes materiais, uma documentação informando quais dispositivos médicos seriam fornecidos pelo HUSM para a presente pesquisa foi enviada e assinada pela orientadora desta tese e entregue para aprovação ao gerente administrativo do HUSM. Apenas após esta etapa, foi possível ter acesso aos materiais estudados.

No primeiro artigo desenvolvido, foi apresentado o resultado do estudo realizado na UCG do HUSM. Uma metodologia foi proposta para a identificação quantitativa e qualitativa dos polímeros presentes em dispositivos médicos definidos como escopo deste estudo, baseada em informações fornecidas por fabricantes, dados de embalagens e técnicas analíticas de FTIR e DSC. A partir deste estudo, 11 tipos de polímeros foram identificados, sendo os principais PP (80,88%), PEAD (5,28%), PS (4,51%) e celulose (3,58%). A metodologia proposta pode ser aplicada a qualquer hospital que queira determinar a composição do seu resíduo, sendo este um passo fundamental para o estabelecimento de alternativas de reciclagem.

Uma elevada quantidade de elastômeros foi encontrada como resultado do primeiro artigo, os quais representam 35,73%, em massa, do total de polímeros avaliados. Uma tentativa

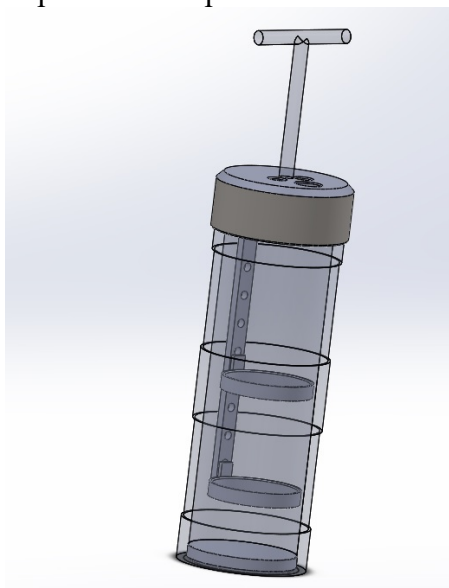
de identificação destes materiais foi realizada, utilizando DSC e TGA, mas verificou-se que um estudo mais aprofundado seria necessário para ter um completo entendimento sobre a composição destes polímeros e, portanto, esse estudo será abordado em trabalhos futuros.

No segundo artigo, uma proposta de determinação dos parâmetros cinéticos dos principais polímeros encontrados no primeiro estudo (PP, PEAD, PS e celulose), e de sua mistura representativa, foi desenvolvida. Para isso, a estimação de parâmetros não lineares utilizando o algoritmo simplex de Nelder-Mead foi aplicado. Os modelos de reação de primeira ordem e de Šesták–Berggren foram considerados, sendo que os melhores resultados, de acordo com análises estatísticas referentes ao coeficiente de determinação ajustado, R_{adj}^2 , e critério de informação de Akaike, AIC , foram encontrados para o modelo de Šesták–Berggren.

A metodologia proposta foi eficiente na determinação dos parâmetros cinéticos, considerando apenas uma taxa de aquecimento ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), em oposição aos métodos isoconversionais geralmente utilizados, que necessitam de pelo menos três taxas de aquecimento. Desta forma, a metodologia apresentada é mais eficiente em termos de tempo de análise e uso de reagentes, diminuindo os custos de determinação dos parâmetros cinéticos.

Ainda considerando como resultados desta tese, foi desenhado e construído um reator para simular em escala real uma condição de pirólise, ampliando os resultados obtidos por TGA. Um esquema do mesmo é apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Reator desenvolvido para simular pirólise em escala de bancada.



O reator foi construído em aço inox 360, de 3" SCH 80, tendo um diâmetro interno de 77,92 mm e altura de 290 mm. A tampa do reator, com diâmetro de 114,30 mm, tem uma entrada para o nitrogênio, a fim de tornar a atmosfera do processo de pirólise inerte, e uma saída para os gases do processo, além de uma entrada para o termopar (Novus, Termopar tipo K, Brasil), a qual é conectada a um controlador automático de temperatura (Novus, N1040, Brasil). Este reator deve ser inserido em uma mufla aquecida por resistência elétrica para que haja aquecimento. O reator foi construído pelo Colégio Técnico Industrial de Santa Maria. Sua utilização será feita em pesquisas futuras.

5 CONCLUSÃO

Uma abordagem para avaliar e identificar polímeros nos Resíduos de Serviço de Saúde da Unidade de Cirurgia Geral – Serviço de Internação (UCG), do Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM), foi realizada neste trabalho.

Os principais polímeros identificados no RSS deste estudo foram o PP, PEAD, PS e celulose, representando 94,25% dos polímeros avaliados. A *FTIR* foi a principal técnica analítica utilizada para a identificação individual de cada tipo de polímero, bem como permitiu evidenciar a presença dos polímeros em uma mistura proposta para este estudo, a qual contém uma média ponderada dos principais polímeros encontrados (85% de PP, 6% de PEAD, 5% de PS e 4% de celulose).

Verificou-se que a comparação dos resultados encontrados com dados da literatura é difícil, devido à diversidade de materiais utilizados e a forma de gestão destes resíduos. No entanto, a metodologia proposta neste estudo, para a identificação de polímeros, pode ser aplicada para qualquer unidade geradora de RSS, utilizando a combinação sistemática de informações provenientes de fornecedores, dados de embalagem e técnicas analíticas de *FTIR* e *DSC*.

Considerando a diversidade de polímeros encontrados no RSS e o fato deste se tratar de um resíduo infectado, o mecanismo de recuperação energético utilizando a pirólise para a produção de combustíveis líquidos é visto como a melhor estratégia para a reciclagem deste resíduo. Os combustíveis líquidos podem ser utilizados em caldeiras nos hospitais, evitando custos de disposição e fazendo melhor uso dos polímeros provenientes de dispositivos médicos.

Para avaliar a implementação de um processo de pirólise, os parâmetros cinéticos dos polímeros foram determinados, utilizando dados de *TGA*, a qual simula em pequena escala este processo. Utilizando essa análise, pode-se observar que o intervalo de temperatura de máxima taxa de degradação térmica da mistura de polímeros foi altamente influenciado pelo principal polímero presente na mistura, ou seja, o PP.

Utilizando a *TGA* foi possível ainda verificar a presença de celulose, hemicelulose e lignina na amostra da fita adesiva hipoalergênica, a qual representou a celulose no estudo cinético. Esse material, de acordo com o fabricante, é feito de viscosa, um produto feito geralmente a partir da madeira, justificando a presença de hemicelulose e lignina.

O método isoconversional de Friedman é um dos mais utilizados na literatura para a predição dos parâmetros cinéticos, sendo aplicado neste estudo para a amostra de celulose e a

mistura representativa dos polímeros encontrados, cujos valores não foram encontrados na literatura. Entretanto, este método necessita que dados de *TGA* provenientes de três taxas de aquecimento diferentes sejam obtidos, para a determinação dos valores de E_a e $\ln A$ utilizando regressão linear para valores constantes de conversão, usualmente assumindo modelos de reação de primeira ordem ou de Šesták–Berggren.

Uma estimação de parâmetros não-linear utilizando a função *fminsearch* construída no MatLab®, aplicada para a estimação dos parâmetros cinéticos, bem como a integração numérica da forma genérica da equação cinética utilizando a função *ode45* construída no Matlab® foram propostas neste trabalho. Esta abordagem permite a predição dos parâmetros cinéticos considerando como estimativa inicial dados da literatura ou aqueles obtidos aplicando o método isoconversional de Friedman.

O modelo de reação de Šesták–Berggren apresentou melhores resultados quando comparado ao modelo de primeira ordem, tanto para os polímeros puros quanto para a mistura. Tal resultado foi observado considerando as métricas estatísticas avaliadas (*SSE*, *SAE*, *AIC*, R_{adj}^2 e R^2) e a comparação gráfica entre os dados teóricos e experimentais. A estimação de parâmetros não-linear proposta neste trabalho se destaca, portanto, como uma técnica eficiente para prever os parâmetros cinéticos para o PP, HDPE, PS e celulose, bem como a mistura destes polímeros.

Desta forma, o estabelecimento da cinética de degradação dos polímeros e suas misturas foi fundamental para se conhecer parâmetros como a energia de ativação necessária para a promoção da decomposição dos polímeros através da pirólise.

Os resultados encontrados nesta tese comprovam a complexidade do estudo com relação a avaliação da reciclagem dos RSS para geração de combustíveis líquidos utilizando a pirólise, bem como e a ampla gama de estudos que ainda podem ser realizados para tornar este processo uma realidade.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com o estudo realizado na presente tese e com os artigos desenvolvidos, na sequência são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Fazer a avaliação da degradação térmica e determinação dos parâmetros cinéticos para o PP, PEAD e PS considerando o uso de três taxas de aquecimento, sendo estas de 5, 10 e 20 °C min⁻¹, utilizando o método isoconversional de Friedman;
- Avaliar outros modelos de reação de estado sólido, em comparação aos modelos de primeira ordem e de Šesták–Berggren;
- Determinação dos parâmetros cinéticos utilizando técnicas de inteligência artificial, como de Redes Neurais Artificiais;
- Realizar análises em escala aumentada, em relação ao processo estudado em *TGA*, no reator de bancada construído neste estudo;
- Determinar o poder calorífico inferior dos polímeros encontrados no RSS e sua mistura, para avaliação do potencial energético;
- Avaliar os gases e líquidos produzidos em um processo de pirólise, utilizando para isso sistemas de pirólise acoplada à análise dos gases desprendidos e à espectrometria de massas e a pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas;
- Fazer a identificação dos tipos de elastômeros encontrados no RSS, que representam 35,73% do RSS avaliado neste estudo e propor formas de reciclagem.

REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 10004**: Resíduos sólidos: Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ABRELPE. **Overview of solid waste in Brazil: 2017. Brazilian Association of Public Cleaning Companies and Special Waste**. Brazil: [s.n.]. Disponível em: <http://abrelpe.org.br/pdfs/panorama/panorama_abrelpe_2017.pdf>.

ACHILIAS, D. S. et al. Chemical recycling of polystyrene by pyrolysis: Potential use of the liquid product for the reproduction of polymer. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 292, n. 8, p. 923–934, 2007.

AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. **Res Rep Chiba Inst Technol**, v. 16, p. 22–31, 1971.

ANDERSON, D. R.; BURNHAM, K. P. Avoiding Pitfalls When Using Information-Theoretic Methods. **The Journal of Wildlife Management**, v. 68, n. 3, p. 912–918, 2002.

ANSON, S. Plastics from hazardous sharps: the green shoots of... recycling. **Medical Plastics News**, n. 7, p. 6–7, 2012.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 222, de 28 de março de 2018. Regulamenta as Boas Práticas de Gerenciamento dos Resíduos de Serviços de Saúde e dá outras providências**. Brasil, 2018.

AUGIS, J. A.; BENNETT, J. E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. **Journal of Thermal Analysis**, v. 13, p. 283–292, 1978.

BAETA, D. A. et al. The use of styrene-butadiene rubber waste as a potential filler in nitrile rubber: order of addition and size of waste particles. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 23–31, mar. 2009.

BALART, R. et al. Kinetic analysis of the thermal degradation of recycled acrylonitrile-butadiene-styrene by non- isothermal thermogravimetry. **Polymers**, v. 11, n. 2, p. 1–23, 2019.

BD; HEALTHCARE SOLUTIONS. **BD ecoFinity® Life Cycle Solution Environmental Life Cycle Analysis (LCA)**. New York: BD and WM Healthcare Solutions, 2011.

BEZUIDENHOUT, D. **Health Care without Harm – A Case for the Recovery and Recycling of PVC Waste from the Health Care Environment**. Proceedings of the 20th WasteCon Conference. **Anais...**South Africa: Proceedings of the 20th WasteCon Conference, 2014

BUJAK, J. Experimental study of the lower heating value of medical waste. **Polish Journal of**

Environmental Studies, v. 19, n. 6, p. 1151–1158, 2010.

CAI, J. et al. Thermogravimetric analysis and kinetics of coal/plastic blends during co-pyrolysis in nitrogen atmosphere. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 1, p. 21–27, 2008.

CANIATO, M.; TUDOR, T.; VACCARI, M. International governance structures for health-care waste management: A systematic review of scientific literature. **Journal of Environmental Management**, v. 153, p. 93–107, 2015.

CECCONELLO, A. L. **Disposition introduced in polymer fusion reactor**. BR 202016001460-9 U2., Brazil, 2016.

CHEN, Y. et al. Application countermeasures of non-incineration technologies for medical waste treatment in China. **Waste Management and Research**, v. 31, n. 12, p. 1237–1244, 2013.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v. 201, n. 4, p. 68–69, 1964.

CRIADO, J. M. Kinetic analysis of DTG data from master curves. **Thermochimica Acta**, v. 24, p. 186–189, 1978.

DANON, B. et al. Combined model-free and model-based devolatilisation kinetics of tyre rubbers. **Thermochimica Acta**, v. 601, p. 45–53, 2015.

DAS, P.; TIWARI, P. Thermal degradation kinetics of plastics and model selection. **Thermochimica Acta**, v. 654, n. June, p. 191–202, 2017.

DASH, A. **Study on the thermal pyrolysis of medical waste (plastic syringe) for the production of useful liquid fuels**. [s.l.] National Institute of Technology Rourkela, 2012.

DASH, A.; KUMAR, S.; SINGH, R. K. Thermolysis of medical waste (Waste syringe) to liquid fuel using semi batch reactor. **Waste and Biomass Valorization**, v. 6, n. 4, p. 507–514, 2015.

DENG, N. et al. Thermogravimetric characteristics and different kinetic models for medical waste composition containing polyvinyl chloride-transfusion tube. **Journal of Central South University**, v. 21, n. 3, p. 1034–1043, 2014.

DENG, N.; ZHANG, Y. FENG; WANG, Y. Thermogravimetric analysis and kinetic study on pyrolysis of representative medical waste composition. **Waste Management**, v. 28, n. 9, p. 1572–1580, 2008.

DONG, L. **Cracking and oil refining equipment for medical waste**. CN20142551348U 20140924, 2015.

EBSERH. **Sobre os Hospitais Universitários Federais**. Disponível em:

<<https://www.ebserh.gov.br/hospitais-universitarios-federais>>.

EPA. **European waste catalogue and hazardous waste list**. Ireland: Environmental Protection Agency, 2002.

FATEH, T. et al. Experimental and modelling studies on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of polymethyl methacrylate in nitrogen and air. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 423–433, 2016.

FBH; CNSAÚDE. **Cenários dos Hospitais no Brasil**. Disponível em: <<http://cnsaude.org.br/wp-content/uploads/2019/05/CenarioDosHospitaisNoBrasil2019CNSaudeFBH.pdf>>. Acesso em: 1 set. 2019.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 4, n. 5, p. 323–328, maio 1966.

FREEMAN, E. S.; CARROLL, B. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. **Journal of Physical Chemistry**, v. 62, n. 4, p. 394–397, 1958.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 6, n. 1, p. 183–195, 1964.

GEP. **Projetos de Pesquisa**. Disponível em: <<http://coral.ufsm.br/depe/index.php/pesquisa/2015-01-28-12-30-00>>. Acesso em: 22 nov. 2018.

GHARASOO, M.; THULLNER, M.; ELSNER, M. Introduction of a new platform for parameter estimation of kinetically complex environmental systems. **Environmental Modelling and Software**, v. 98, p. 12–20, 2017.

GLASSER, H.; CHANG, D. P. Y.; HICKMAN, D. C. An analysis of biomedical waste incineration. **Journal of the Air**, v. 41, p. 1180–1188, 2012.

GOLD, K. et al. Analysis: the impact of needle, syringe, and lancet disposal on the community. **Journal of diabetes science and technology**, v. 5, n. 4, p. 848–850, 2011.

GONDAL, M. A.; SIDDIQUI, M. N. Identification of different kinds of plastics using laser-induced breakdown spectroscopy for waste management. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 42, n. 13, p. 1989–1997, 2007.

GRIGORESCU, R. M. et al. Waste electrical and electronic equipment: A review on the identification methods for polymeric materials. **Recycling**, v. 4, n. 32, p. 21, 2019.

GULMINE, J. V. et al. Polyethylene characterization by FTIR. **Polymer Testing**, v. 21, n. 5, p. 557–563, 2002.

HALMENSCHLAGER, F. DA C. **Caracterização e separação de materiais presentes em resíduos de serviço de saúde**. Santa Maria: 2013. 82 p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Dissertação (Mestrado em em Engenharia de Processos). Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

HAMODA, H. M.; EL-TOMI, H. N.; BAHMAN, Q. Y. Variations in hospital waste quantities and generation rates. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 40, n. 2, p. 467–476, 2005.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 8. ed. Brasil: LTC, 2012.

HENRIQUE, M. A. et al. Kinetic study of the thermal decomposition of cellulose nanocrystals with different polymorphs, cellulose I and II, extracted from different sources and using different types of acids. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 128–140, 2015.

HOROWITZ, H. H.; METZGER, G. A New Analysis of Thermogravimetric Traces. **ANALYTICAL CHEMISTRY**, v. 35, n. 10, p. 1464–1468, 1963.

HUANG, W. C. et al. Thermochemical conversion of polymer wastes into hydrocarbon fuels over various fluidizing cracking catalysts. **Fuel**, v. 89, n. 9, p. 2305–2316, 2010.

HUSM. **Plano de Gerenciamento de Resíduo de Serviço de Saúde (PGRSS)**. Santa Maria, 2017.

ICRC. **Medical Waste Management**. Switzerland. International Committee of the Red Cross, , 2011.

IONASHIRO, M. **Giolito - Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1. ed. Araraquara: Giz Editorial, 2004.

JAIN, A. A.; MEHRA, A.; RANADE, V. V. Processing of TGA data: Analysis of isoconversional and model fitting methods. **Fuel**, v. 165, p. 490–498, 2016.

JUNG, M. R. et al. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 127, p. 704–716, 2018.

KARRI, R. R.; SAHU, J. N. Process optimization and adsorption modeling using activated carbon derived from palm oil kernel shell for Zn (II) disposal from the aqueous environment using differential evolution embedded neural network. **Journal of Molecular Liquids**, v. 265, p. 592–602, 2018.

KHEDRI, S.; ELYASI, S. Kinetic analysis for thermal cracking of HDPE: A new isoconversional approach. **Polymer Degradation and Stability**, v. 129, p. 306–318, 2016.

KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702–1706, 1957.

KO, F.; WAN, Y. **Introduction to Nanofiber Materials**. Vancouver: Cambridge University Press, 2014.

KVALSETH, T. O. Cautionary Note about R^2 . **The American Statistician**, v. 39, n. 4, p. 279–285, 1985.

LEE, B. K.; ELLENBECKER, M. J.; MOURE-ERASO, R. Analyses of the recycling potential of medical plastic wastes. **Waste Management**, v. 22, n. 5, p. 461–470, 2002.

LERICI, L. C.; RENZINI, M. S.; PIERELLA, L. B. Chemical Catalyzed Recycling of Polymers: Catalytic Conversion of PE, PP and PS into Fuels and Chemicals over H-Y. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 297–303, 2015.

MAJONI, S.; CHAPARADZA, A. Thermal degradation kinetic study of polystyrene/organophosphate composite. **Thermochimica Acta**, v. 662, n. February, p. 8–15, 2018.

MARTIENSSEN, W.; WARLIMONT, H. **Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data**. Germany: Springer, 2005.

MAVROPOULOS, A. **Estudo para a Gestão de Resíduos de Serviços de Saúde no Brasil: Relatório final**. Atenas: EPEM S.A. Environmental Planning Engineering and Management, 2010.

MCGAIN, F. et al. Recycling plastics from the operating suite. **Anaesthesia and Intensive Care**, v. 36, n. 6, p. 913–914, 2008.

MIRANDA, M. I. G. et al. Thermochimica Acta Kinetical thermal degradation study of maize straw and soybean hull celluloses by simultaneous DSC-TGA and MDSC techniques. **Thermochimica Acta**, v. 565, p. 65–71, 2013.

MISKOLCZI, N.; NAGY, R. Hydrocarbons obtained by waste plastic pyrolysis: Comparative analysis of decomposition described by different kinetic models. **Fuel Processing Technology**, v. 104, p. 96–104, 2012.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. 1. ed. Brasil: Artliber, 2009.

NAVARRO, R. et al. Thermal degradation of recycled polypropylene toughened with elastomers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, n. 2, p. 279–290, 2003.

NISAR, J. et al. Fuel production from waste polystyrene via pyrolysis: Kinetics and products distribution. **Waste Management**, v. 88, p. 236–247, 2019.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881–1886, nov. 1965.

OZAWA, T. Non-isothermal kinetics of consecutive reactions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, n. 3, p. 887–894, 2000.

PANDA, A. K.; SINGH, R. K.; MISHRA, D. K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-A world prospective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 233–248, 2010.

PATNI, N. et al. Alternate Strategies for Conversion of Waste Plastic to Fuels. **ISRN Renewable Energy**, v. 2013, p. 1–7, 2013.

QI, Y. et al. A novel treatment method of PVC-medical waste by near-critical methanol: Dechlorination and additives recovery. **Waste Management**, v. 80, p. 1–9, 2018.

QIN, L. et al. Thermal degradation of medical plastic waste by in-situ FTIR, TG-MS and TG-GC/MS coupled analyses. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 136, p. 132–145, 2018.

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E. et al. Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride). **Polymer**, v. 51, p. 3998–4007, 2010.

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E. et al. An improved model for the kinetic description of the thermal degradation of cellulose. **Cellulose**, v. 18, n. 6, p. 1487–1498, 2011.

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E. et al. Nanoclay nucleation effect in the thermal stabilization of a polymer nanocomposite: A kinetic mechanism change. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 21, p. 11797–11807, 2012.

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E. et al. Thermochemica Acta Generalized master plots as a straightforward approach for determining the kinetic model: The case of cellulose pyrolysis. **Thermochemica Acta**, v. 552, p. 54–59, 2013.

SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W. **Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels**. 1. ed. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2006.

SCHICK, C. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 395, n. 6, p. 1589–1611, 2009.

SESTAK, J.; BERGGREN, G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at

increasing temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 3, p. 1–12, 1971.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2005.

SNEGIREV, A. Y. et al. Pyrolysis and combustion of polymer mixtures: Exploring additivity of the heat release rate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 161, p. 245–259, 2019.

SOM, U.; RAHMAN, F.; HOSSAIN, S. Recovery of Pyrolytic Oil from Thermal Pyrolysis of Medical Waste. **Journal of Engineering Sciences**, v. 5, n. 2, p. H5–H8, 2018.

SOUDAIS, Y. et al. Comparative study of pyrolytic decomposition of polymers alone or in EVA/PS, EVA/PVC and EVA/cellulose mixtures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, n. 1, p. 36–52, 2007a.

SOUDAIS, Y. et al. Coupled DTA-TGA-FT-IR investigation of pyrolytic decomposition of EVA, PVC and cellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 78, n. 1, p. 46–57, 2007b.

STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochimica Acta**, v. 404, p. 163–176, 2003.

SURESH, S. S.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Composition analysis and characterization of waste polyvinyl chloride (PVC) recovered from data cables. **Waste Management**, v. 60, p. 100–111, 2017.

TAMIOZZO, F. **Gerenciamento dos Resíduos de Serviço de Saúde em um Hospital Universitário**. 2017. 62 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2017.

TAOUTAOU, A. et al. New Markers for Potato Late Blight Resistance and Susceptibility Using FTIR Spectroscopy. **Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca**, v. 40, n. 1, p. 150–154, 2012.

U.S. EPA. **Model Guidelines for State Medical Waste Management**. United States: The Council of State Governments, Environment Protection Agency, 1992.

UN. **Report of the Special Rapporteur on the adverse effects of the movement and dumping of toxic and dangerous products and wastes on the enjoyment of human rights, Calin Georgescu**. [s.l.] United Nations, 2011.

VYAZOVKIN, S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. **Journal of Computational Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 393–402, 1997.

VYAZOVKIN, S. Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy. **Journal of Computational Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 178–183, 2001.

VYAZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, p. 1–19, 2011.

VYAZOVKIN, S. **Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes**. 1. ed. Alabama: Springer, 2015.

VYAZOVKIN, S. The truncated Šesták–Berggren equation is still the Šesták–Berggren equation, just truncated. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 127, p. 1125–1126, 2017.

WANG, X. et al. Thermogravimetric kinetic study of agricultural residue biomass pyrolysis based on combined kinetics. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 510–520, 2016.

WHO. **Safe management of wastes from health-care activities**. 2. ed. World Health Organization, Geneva, Switzerland: WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 2014.

XINLEI, W. et al. **Integral type medical waste recovery system is smelted in pyrolysis**. CN20162349357U 20160422, 2016.

XU, F. et al. Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR: Pyrolysis behaviors and kinetic analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 171, n. April, p. 1106–1115, 2018.

APÊNDICE A – ETAPAS ENVOLVIDAS NA GESTÃO DE RSS NO HUSM

Nesta seção uma breve descrição sobre a gestão dos RSS do HUSM é realizada, conforme as categorias em que estes são divididos, as quais estão registradas em seu Plano de Gerenciamento de Resíduo de Serviço de Saúde - PGRSS (HUSM, 2017). Um fluxograma de como estes processos ocorrem está apresentado no **Anexo A**.

Os RSS do Grupo A são identificados pelo símbolo de substância infectante, com rótulos de fundo branco, desenho e contornos pretos (ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA., 2018). Estes resíduos são acondicionados em sacos brancos leitosos, com capacidade para 30, 50 e 100 litros, colocados em recipientes de material lavável, resistente à punctura, ruptura e vazamento, com tampa provida de sistema de abertura, cantos arredondados e resistente ao tombamento. As peças anatômicas com menos de 500 g e 25 cm são acondicionadas em sacos vermelhos com capacidade para 30 e 100 litros (HUSM, 2017).

O Grupo B é identificado pelo símbolo de risco associado à periculosidade do resíduo químico (ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA., 2018). No HUSM estes resíduos são acondicionados em sacos plásticos de cor laranja, identificados com caveira (resíduo tóxico) e capacidade para 30 e 100 litros, sendo acondicionados posteriormente em lixeiras, bombonas e caixas de papelão, com identificação de tóxico (HUSM, 2017).

O Grupo C é representado pelo símbolo internacional de presença de radiação ionizante em rótulos de fundo amarelo e contornos pretos, acrescido da expressão “rejeito radioativo” (ANVISA, 2018). Os rejeitos Radioativos são considerados resíduos, somente quando decorrido o tempo de decaimento, sendo após considerados de natureza biológica, química ou comum, conforme o caso, e seguem as determinações do grupo ao qual pertencem (HUSM, 2017).

Resíduos do Grupo D devem ser identificados de acordo com o órgão de limpeza urbana (ANVISA, 2018). No HUSM, estes são divididos em Comum e Reciclável. Para o resíduo Comum, o acondicionamento é feito em saco preto e os resíduos considerados Recicláveis são acondicionados em sacos azuis (HUSM, 2017).

O Grupo E é identificado pelo símbolo de risco biológico, com rótulos de fundo branco, desenho e contornos pretos, acrescido da inscrição de “resíduo perfurocortante”. Estes são descartados separadamente no local de sua geração, imediatamente após o uso, em recipientes rígidos, resistente à punctura, ruptura e vazamento (ANVISA, 2018). O acondicionamento destes resíduos é feito em coletores rígidos de papelão, de cor amarela, providos de trava de segurança e identificados com símbolo de infectante (HUSM, 2017).

A primeira etapa da gestão dos resíduos após esta separação é a coleta interna, realizada dentro de cada unidade do HUSM, a qual consiste no recolhimento dos resíduos e seu transporte até a Sala de Resíduos, para armazenamento temporário, havendo uma em cada andar do hospital. Posteriormente, o transporte interno é realizado em contêineres móveis com capacidade de 400 litros (HUSM, 2017).

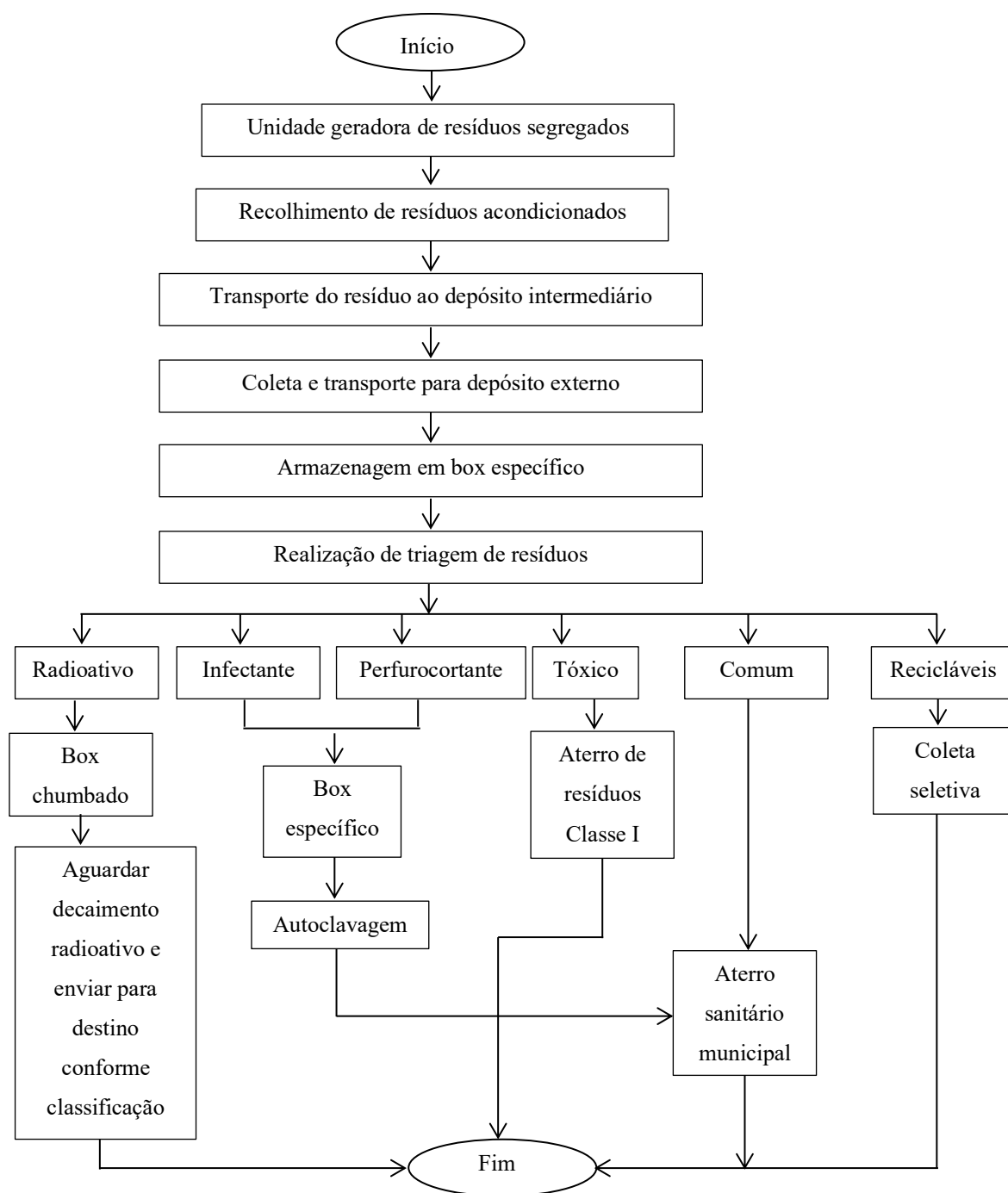
Os Grupos A, B e E são destinados para a Casa de Resíduos. Nesta, os resíduos do Grupo A e B são armazenados, separadamente, em bombonas de 200 L, e os resíduos do Grupo E ficam armazenados em caixas de acondicionamento. Cada uma destas categorias é separada em boxes distintos, adequadamente fechados, sendo posteriormente transportados por empresa terceirizada para a cidade de São José dos Pinhais, estado do Paraná, em caminhões com simbologia de infectante (Grupo A e E) e tóxico (Grupo B).

Os rejeitos do Grupo C são considerados resíduos somente quando decorrido o tempo de decaimento, sendo então destinados ao Grupo A, B ou D, conforme pertinente. Os resíduos do Grupo D podem ser equiparados aos resíduos domiciliares, sendo divididos em comum, os quais são recolhidos por empresa responsável pelo lixo municipal da cidade de Santa Maria, ou recicláveis, recolhidos por uma associação de catadores de lixo.

Após chegarem à empresa terceirizada, os resíduos do Grupo A e E passam por autoclavagem e são então encaminhados para o aterro industrial da própria empresa. As peças anatômicas são encaminhadas para incineração, bem como os resíduos do Grupo B. As pilhas e baterias passam por encapsulamento e são destinadas para aterro Classe I, para resíduos perigosos (ABNT, 2004). As lâmpadas fluorescentes são processadas e descontaminadas, sendo o vidro reutilizado e o resíduo tóxico encaminhado ao aterro Classe I (ABNT, 2004).

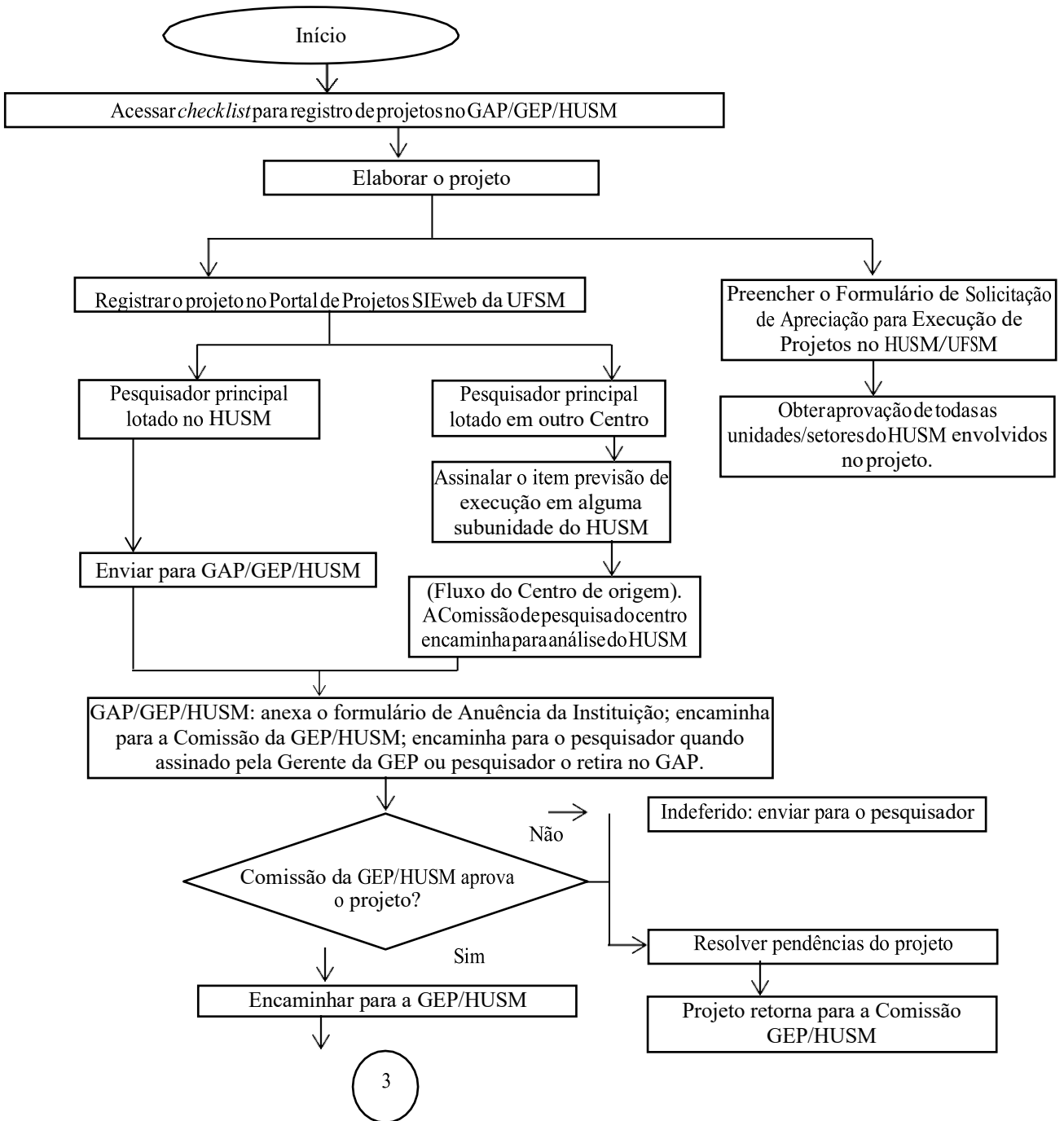
A coleta interna é realizada dentro da unidade e consiste no recolhimento dos resíduos e seu transporte até a Sala de Resíduos, para armazenamento temporário, havendo uma em cada andar do hospital. Posteriormente, o transporte interno é realizado em contêineres móveis com capacidade de 400 litros.

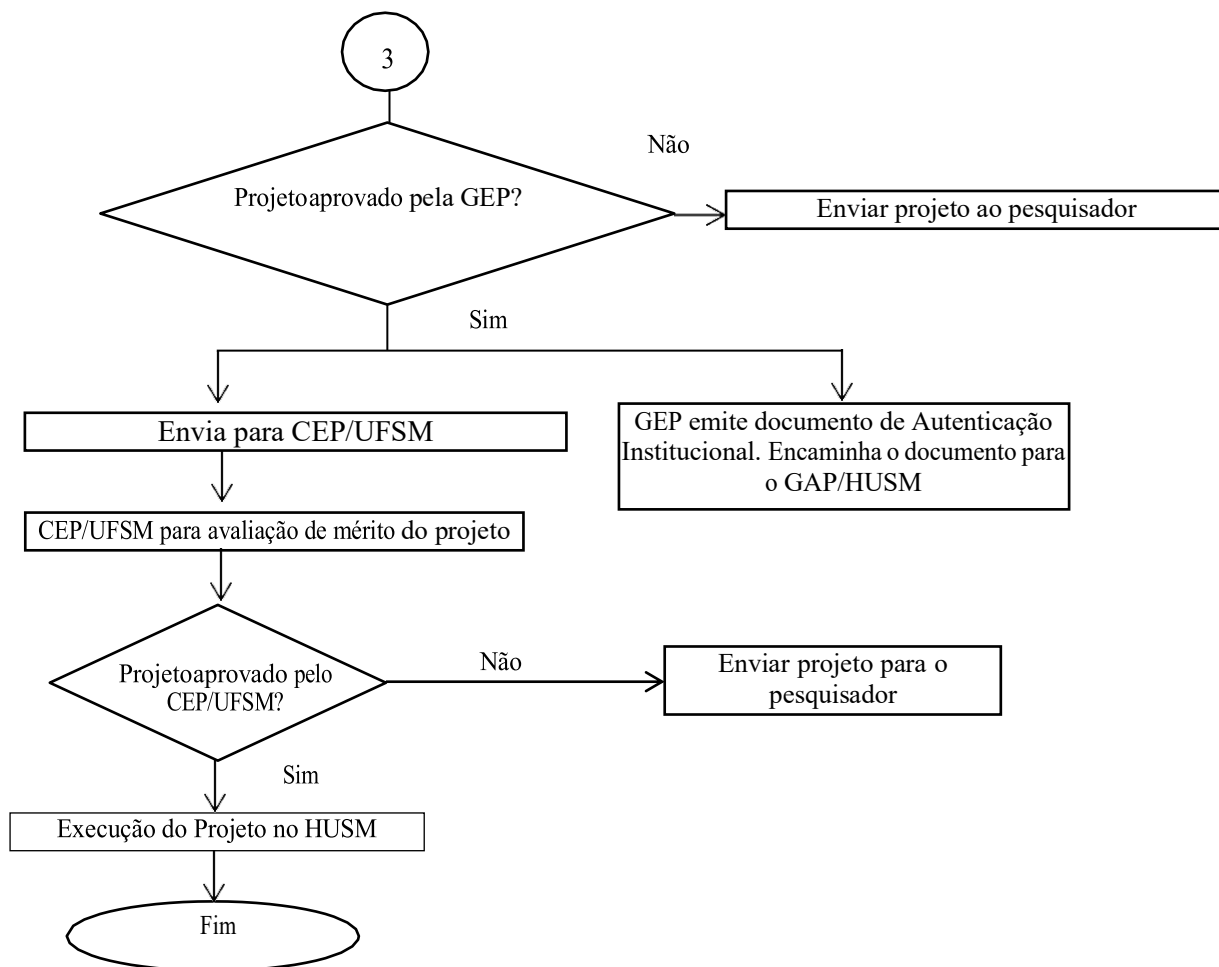
ANEXO A - FLUXOGRAMA DA GESTÃO DE RESÍDUOS DO HUSM



Fonte: adaptado de Tamiozzo (2017).

ANEXO B – FLUXOGRAMA EMPREGADO PARA O REGISTRO DE PROJETOS NO HUSM





Fonte: Adaptado de GEP (2018).