



**Fundação Educacional do Município de Assis  
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis  
Campus "José Santilli Sobrinho"**

**FERNANDA RODRIGUES PENA**

**ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS DE SUBSTITUIÇÃO ÀS SACOLAS  
PLÁSTICAS CONVENCIONAIS DE PE**

**ASSIS  
2013**

FERNANDA RODRIGUES PENA

ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS DE SUBSTITUIÇÃO ÀS SACOLAS  
PLÁSTICAS CONVENCIONAIS DE PE

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado ao Instituto Municipal de  
Ensino Superior de Assis, como  
requisito do Curso de Graduação em  
Química Industrial.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mary Leiva de Faria  
Área de Concentração: Química Industrial

Assis  
2013

## FICHA CATÁLOGRAFICA

PENA, Fernanda Rodrigues

Alternativas tecnológicas de substituição às sacolas plásticas convencionais de PE /  
Fernanda Rodrigues Pena. Fundação Educacional do Município de Assis - FEMA -- Assis,  
2013.

79 p.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mary Leiva de Faria.

Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Municipal de  
Ensino Superior de Assis – IMESA.

1. Sacolas Plásticas. 2. Polietileno 3. Impacto Ambiental

CDD:660  
Biblioteca da FEMA

# ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS DE SUBSTITUIÇÃO ÀS SACOLAS PLÁSTICAS CONVENCIONAIS DE PE

FERNANDA RODRIGUES PENA

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto Municipal de  
Ensino Superior de Assis, como  
requisito do Curso de Graduação,  
analisado pela seguinte comissão  
examinadora:

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mary Leiva de Faria

Analisador: Prof.<sup>a</sup> Ms. Gilcelene Bruzon

ASSIS  
2013

## DEDICÁTORIA

Dedico este trabalho aos meus pais, que lutaram muito pra que eu chegasse até aqui, por isso, merecem essa conquista tanto quanto eu.

## AGRADECIMENTOS

Á Deus por me abençoar em todas as fases de minha vida e permitir mais essa conquista, me dando forças em todos os momentos por meio da fé que tenho nele.

Á minha orientadora Profª Drª Mary Leiva de Faria, pelo grande conhecimento transmitido, por todos os anos de orientação, pela extrema dedicação ao longo do curso e, principalmente, para a realização deste trabalho.

Á minha mãe Adriana e ao meu pai Fernando, pela a oportunidade que me deram de realizar o sonho da graduação e, por todo amor, cuidado, apoio e dedicação para comigo, bem como a minha irmã Gabriela, que esteve em todos os momentos torcendo por mim.

Ao meu namorado Lucas, por estar comigo sempre, me apoiando e ajudando com todo carinho e paciência. Por dividir comigo seus conhecimentos me auxiliando durante a graduação.

Ás minhas amigas de sala, especialmente à Camila, Flaviana e Bruna com as quais compartilhamos momentos felizes e difíceis durante toda a graduação, sempre dando força uma as outras.

“Para o homem é impossível, mas para Deus não; todas as coisas são possíveis para Deus”.

Marcos 10.27

## RESUMO

O consumo desenfreado, juntamente com o descarte inadequado e elevado tempo de degradação das sacolas plásticas, faz com que elas sejam atualmente, protagonistas na poluição ambiental. O rejeito desse material em oceanos e praias compromete a fauna e a flora, visto que são geralmente confundidas com alimentos por animais marinhos. Já quando são descartadas em cenários urbanos, provocam a interrupção de fluxo de água em córregos, causando enchentes e alagamentos. Torna-se, portanto, imprescindível a busca de novas alternativas de produções de sacolas plásticas, que minimizem impactos ambientais causados pelas mesmas. Assim, o objetivo desse trabalho é abordar as alternativas tecnológicas mais adequadas na produção de sacolas plásticas, bem como as destinações sustentáveis das mesmas pós-consumo. Dentre as várias possibilidades referidas, notou-se que a utilização de polímeros biodegradáveis, ainda não é a solução principal, já que os mesmos ainda possuem um custo elevado e não apresentam em comparação às poliolefinas convencionais, as mesmas propriedades mecânicas necessárias ao processamento. Uma alternativa para diminuir os custos destes polímeros seria o emprego dos mesmos na forma blendas com amido, um polímero natural, abundante e de baixo custo. Além de diminuir os custos, as blendas apresentam propriedades mecânicas similares aos polímeros convencionais e apresentam maior degradabilidade, principalmente no caso de blendas com polímeros sintéticos. Apesar de não ser biodegradável, o polietileno verde (PE Verde) possui vantagens dentre os biopolímeros por ser produzido 100% de fonte renovável e apresentar características equivalentes ao polietileno convencional, permitindo seu uso em maquinários industriais. As sacolas oxibiodegradáveis, possuem um tempo de degradação muito menor que as convencionais quando expostas a luz solar ou artificial, porém se forem acondicionadas nos fundos de aterros a desintegração e posterior degradação não ocorrerá, ocupando espaço da mesma forma que os plásticos convencionais. As sacolas de papel se apresentaram como a alternativa mais inviável, visto que seu tempo de degradação é maior que a dos plásticos e o seu processo de produção contribui com o aquecimento global e com o desmatamento, pois sua matéria-prima é a árvore. Já as sacolas retornáveis, quando confeccionadas a partir de um material plástico reciclável demonstraram ser a melhor alternativa de substituição, desde que sejam destinadas à reciclagem mecânica ou à recuperação energética. Portanto, para se obter resultados positivos em termos de sustentabilidade, não basta a utilização de sacolas biodegradáveis, oxibiodegradáveis ou biopolímeros, é necessário se conciliar a reciclagem, reutilização, o uso das sacolas ecológicas (retornáveis), bem como da destinação adequada de sacolas pós-consumo.

**Palavras – chave:** Sacolas plásticas, Polietileno e Impacto Ambiental.

## ABSTRACT

The unbridled consumption, along with the inappropriate disposal and time degradation of plastic bags causes they are currently protagonists in environmental pollution. The waste of this material in oceans and beaches undertakes fauna and flora, as they are usually mistaken for food by marine animals. When are discarded in urban settings, causing disruption of water flow in streams, causing flooding and waterlogging. It is therefore essential to find new methods of production of plastic bags that minimize environmental impacts caused by them. So, the aim of this study is to discuss the most suitable technological alternatives in the production of plastic bags, as well as sustainable destination of the same post-consumer. Among these various possibilities, it was noted that the use of biodegradable polymers is still not the primary solution, since they still have high cost and do not have, in comparison with conventional polyolefins, the same mechanical properties required for processing. An alternative to reduce the costs of these polymers would be the use of the same in the form blends with starch, a natural polymer, abundant and inexpensive. In addition to lowering costs, the blends exhibit mechanical properties similar to conventional polymers and a higher degradability, especially in the case of blends with synthetic polymers. Although not biodegradable, green polyethylene (PE Green) has advantages among biopolymers produced by being 100% renewable and have characteristics equivalent to the conventional polyethylene, allowing its use in industrial machinery. The bags oxybiodegradable, have a lower degradation time than conventional when exposed to sunlight or artificial light, but if they are put in landfills funds disintegration and subsequent degradation does not occur, occupies space in the same way as conventional plastics. The paper bags were presented as the most impossible, since its degradation is higher than that of plastic and its production process contributes to global warming and deforestation, as its raw material is the tree. Already the reusable bags when made from a recyclable plastic material proved to be the best alternative replacement, provided that they are intended for mechanical recycling or energy recovery. Therefore, to obtain positive results in terms of sustainability, not just the use of biodegradable bags, oxo-biodegradable or biopolymers, it is necessary to reconcile the recycling, reuse, use of eco bags (returnable), as well as the proper disposal of bags post consumption.

**Keywords:** Plastic bags, polyethylene and Environmental Impact.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Polimerização Radicalar do Eteno: iniciação da cadeia.....	19
Figura 2	- Polimerização Radicalar da cadeia do Eteno: Propagação da cadeia.....	20
Figura 3	- Polimerização Radicalar da Cadeia do Eteno: terminação da cadeia.....	20
Figura 4	- Polimerização Radicalar da Cadeia do Eteno: ramificação da cadeia.....	21
Figura 5	- Mecanismo de iniciação em poliadição de sistema catalítico de Ziegler-Natta.....	22
Figura 6	- Mecanismo de propagação em poliadição iniciada através de sistema catalítico de Ziegler-Natta.....	23
Figura 7	- Mecanismo de terminação em poliadição iniciada através de sistema catalítico de Ziegler-Natta.....	23
Figura 8	- Esquema simplificado de uma extrusora mono-rosca: a) alimentação, b) rosca e canhão, c) cabeçote e matriz.....	25
Figura 9	- Esquema do processo de extrusão e sopro com formação de balão: a) extrusora, b) sopro, c) estiramento do balão e d) bobinamento do filme.....	26
Figura 10	- a) Desenho da matriz da extrusora; b) Matriz da extrusora.....	27
Figura 11	- Rosca de Extrusão.....	28
Figura 12	- Sacolas utilizadas como lixeira.....	29
Figura 13	- Enchentes causadas pelo irresponsável descarte de lixo.....	30
Figura 14	- Plástico flutuando no fundo do mar.....	31
Figura 15	- Plásticos em ambiente marinho: (a) Pássaro preso em saco plástico; (b) Tartaruga ingerindo sacola plástica .....	31

Figura 16	-Degradação de uma garrafa plástica.....	32
Figura 17	- Energias de ligação da ligação H-C (em kJ mol <sup>-1</sup> ) em função do tipo de carbono.....	33
Figura 18	- Cisão de ligação C-C: homolítica ou heterolítica.....	34
Figura 19	- Representação esquemática das reações de cisão de ligação C-C na cadeia principal e em grupos laterais. (R = H, CH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , ramificações de cadeia ou outros substituintes.....	35
Figura 20	- Representação esquemática da reação de reticulação e de ciclização.....	36
Figura 21	- Mecanismo de reticulação e de cisão-β em cadeias poliméricas substituídas (carbono secundário R=H e carbono terciário R = CH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ou cadeia alquílica).....	36
Figura 22	- Reações de hidrólise de poliéster e poliamida.....	37
Figura 23	- Mecanismo de degradação sem o rompimento de ligação C-C na cadeia principal.....	38
Figura 24	- Mecanismo geral de degradação do poli(cloreto de vinila).e do poli(acetato de vinila).....	39
Figura 25	-Reação de oxigênio com macroradicais alquila, formando radicais peroxila na extremidade ou no meio da cadeia polimérica	40
Figura 26	- Reação do macroradical peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macroradical alquila e um hidroperóxido. R' representa aqui uma macromolécula.....	40
Figura 27	- Reação de terminação da cadeia polimérica.....	41
Figura 28	- Mecanismo da etapa de iniciação e propagação da despolimerização a partir da quebra aleatória de uma ligação C-C ao longo da cadeia polimérica principal.....	41

Figura 29	- Hidrólise ácida do PET gerando os monômeros etileno glicol e ácido tereftálico.....	43
Figura 30	- Resumo das reações de biodegradação de biopolímeros.....	44
Figura 31	- Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.....	52
Figura 32	- Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.....	53
Figura 33	- Estrutura química dos poli(hidroxicanoatos) (PHAs): a) poli(2-hidroxicaproatato); b) poli(2-hidroxicaprolato) e, c) poli(2-hidroxicaprolato-covalerato).....	54
Figura 34	- Estrutura química de: a) poli(ácido láctico) (PLA); c) poli(ácido glicólico) (PGA).....	55
Figura 35	- Unidades repetitivas do copolímero Ecoflex™, um filme biodegradável produzido comercialmente pela BASF.....	57
Figura 36	- Esquema do mecanismo de degradação induzido pelos catalisadores oxi-bio.....	63
Figura 37	- Ilustração de uma reação de polimerização.....	66
Figura 38	- Representação da utilização de alguns polímeros.....	67
Figura 39	- Unidade de injeção.....	68
Figura 40	- Esquema simplificado de uma extrusora mono-rosca: a) alimentação, b) rosca e canhão, c) cabeçote e matriz.....	69
Figura 41	- Indústria Têxtil.....	69
Figura 42	- Emprego de polímeros: (a) Pneus (b) Sola de sapato.....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	-Resumo das propriedades do PEBD e PEAD.....	24
Tabela 2	- Etapas do processo de reciclagem Mecânica.....	48
Tabela 3	-Tempo de degradação de materiais poliméricos.....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS

BASF	Badische Anilin und Soda – Fabrik (Fabrica de Anilinas e Soda de Baden)
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PLA	Poli(ácido láctico)
PGA	poli(ácido glicólico)
PHV	poli( $\beta$ -hidroxivalerato)
PVC	poli(cloreto de vinila)
PVAc	poli(acetato de vinila)
PET	Politerefitalato de Etileno
PHAs	poli(hidroxialcanoatos)
PHB	poli( $\beta$ -hidroxibutirato)

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2.</b>	<b>SACOLAS PLÁSTICAS CONVENCIONAIS .....</b>	<b>19</b>
2.1.	REAÇÕES ENVOLVIDAS NA PRODUÇÃO.....	19
2.2	TÉCNICAS EMPREGADAS NA POLIMERIZAÇÃO.....	24
2.3	PROCESSO INDUSTRIAL DE FABRICAÇÃO.....	25
<b>2.3.1.</b>	<b>Matriz.....</b>	<b>27</b>
<b>2.3.2.</b>	<b>Rosca .....</b>	<b>27</b>
2.4.	IMPACTO AMBIENTAL .....	28
<b>3.</b>	<b>PROCESSOS DEGRADATIVOS DOS POLÍMEROS .....</b>	<b>32</b>
3.1.	TIPOS DE REAÇÕES QUE OCORREM NO INÍCIO E DURANTE A DEGRADAÇÃO.....	33
<b>3.1.1.</b>	<b>Cisão de cadeias e reticulação .....</b>	<b>34</b>
<b>3.1.2.</b>	<b>Degradação sem cisão de cadeias .....</b>	<b>38</b>
<b>3.1.3.</b>	<b>Auto- Oxidação .....</b>	<b>39</b>
<b>3.1.4.</b>	<b>Despolimerização .....</b>	<b>41</b>
3.2.	FORMAS ASSOCIADAS DE INICIAÇÃO DAS REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO .....	42
<b>4.</b>	<b>BIODEGRADAÇÃO .....</b>	<b>44</b>
<b>5.</b>	<b>ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA REDUÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL.....</b>	<b>47</b>
5.1.	DESTINAÇÃO DAS SACOLAS PLÁSTICAS PÓS-CONSUMO.	47

5.2.	SACOLAS PLÁSTICAS DE BIOPOLÍMEROS.....	49
<b>5.1.2.</b>	<b>Sacolas Plásticas de Polietileno Verde.....</b>	<b>50</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Sacolas Plásticas de Polímeros Biodegradáveis .....</b>	<b>51</b>
5.2.1.1	Sacolas de Polímeros Biodegradáveis Microbianos .....	54
5.2.1.2	Sacolas de Polímeros Biodegradáveis Sintéticos .....	55
5.3.	SACOLAS PLÁSTICAS DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS OBTIDOS DE FONTES FÓSSEIS.....	56
5.4.	BLENDAS POLIMÉRICAS .....	57
<b>5.4.1</b>	<b>Blendas PHB/amido e PHB-HV/amido.....</b>	<b>58</b>
<b>5.4.2</b>	<b>Compostos Poliméricos Ecobras.....</b>	<b>59</b>
5.5	SACOLAS REUTILIZÁVEIS.....	59
5.6	SACOLAS DE PAPEL.....	60
5.7	SACOLAS OXIBIODEGRADÁVEIS.....	62
<b>6.</b>	<b>SACOLAS PLÁSTICAS UM TEMA PARA ENSINO DE POLÍMEROS.....</b>	<b>65</b>
<b>7.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>74</b>

# 1. INTRODUÇÃO

A utilização de materiais poliméricos tem aumentado demasiadamente na sociedade atual. Sua produção é estimada na ordem de 180.000.000 t/ano, tendo um papel importantíssimo na sociedade moderna, atuando praticamente em todos os setores da economia como: medicina, agricultura, construção civil, embalagens e eletroeletrônicos (BORSCHIVER; ALMEIDA; ROITMAN, 2008).

Os polímeros são macromoléculas de alto peso molecular que possuem repetidas unidades de moléculas menores, chamadas monômeros, unidas por ligações covalentes, sendo produzidos por meio de um processo químico chamado de polimerização (MARCONATO; FRANCHETTI, 2002; SPINACÉ & PAOLI, 2005).

Dentre os polímeros destacam-se os plásticos, os quais fornecem produtos de grande utilização na sociedade desde meados dos anos 50, pois são materiais de baixo custo, impermeáveis, resistentes, duráveis e flexíveis o suficiente para resistirem a impactos e não serem destruídos com facilidade. Sua vasta aplicação nota-se em utensílios pertencentes ao nosso cotidiano, como canetas, tubos de encanamentos, pára-choques de carro e principalmente para embalagens (BRESSANIN, 2010; NETO et al., 2011; VIANA, 2010).

Segundo, Neto; Santos e Cangemi (2005, p.17), “plástico é o termo geral dado a materiais macromoleculares que podem ser moldados por ação de calor e/ou pressão”.

Entre os materiais plásticos empregados para embalagens encontram-se as sacolas, que se inseriram no mercado na década de 70, com a função de substituir as tradicionais embalagens de papel, sendo motivo de orgulho para as redes de supermercados (ALVES, 2009; SANTOS; FREIRE; COSTA, 2012).

As sacolas descartáveis, produzidas de plástico convencional, conhecida como sacolas plásticas, possuem características de leveza, transparência, selabilidade sob calor, flexibilidade, assepsia, capacidade de suportar peso sem se romper e ainda é um produto de baixo custo. Em decorrência destas características são

empregadas para facilitar o transporte e proteger os produtos. A cada dia seu consumo aumenta demasiadamente devido à grande oferta aos clientes, objetivando o acondicionamento dos produtos vendidos (SANTOS; FREIRE; COSTA, 2012).

Segundo Martins (2010), as sacolas plásticas de supermercado têm como matéria-prima o plástico filme, sendo produzido a partir de uma resina sintética chamada polietileno de baixa densidade (PEBD), originada do petróleo, uma fonte não renovável. Podem também serem obtidas a partir de polietileno de alta densidade (PEAD) (COUTINHO et al. 2003).

No mundo são utilizadas um milhão de sacolas plásticas por minuto, resultando em quase 1,5 bilhões por dia ou mais de 500 bilhões por ano. No Brasil são produzidos uma média 210 mil toneladas de plástico filme (a matéria-prima das sacolas). Cada brasileiro utiliza 19 kg de sacolas por ano. Apenas em redes de supermercados são utilizados cerca de 700 milhões de sacolas mensais, média de 66 sacolas por pessoa, chegando a representar cerca de 10% do lixo brasileiro (MARTINS, 2011; VIANA, 2010).

As sacolas plásticas possuem uma vida útil curta, sendo descartadas de maneira irresponsável por seus consumidores, gerando grandes malefícios ao meio ambiente. Estes impactos negativos são consequência do alto tempo de degradação destas sacolas, que podem permanecer no meio ambiente em um período de 100 a 400 anos (COSTA, 2012; VIANA, 2010).

Tais fatores tornam imprescindível a busca de novas alternativas de produções de sacolas plásticas, que minimizem impactos ambientais causados pelas mesmas. Assim, o objetivo desse trabalho é abordar as alternativas tecnológicas mais adequadas na produção de sacolas plásticas, bem como as destinações sustentáveis das mesmas pós-consumo.

## 2. SACOLAS PLÁSTICAS CONVENCIONAIS

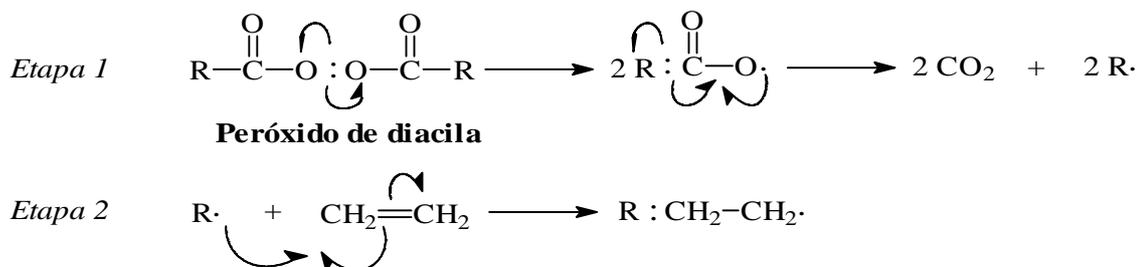
### 2.1. REAÇÕES ENVOLVIDAS NA PRODUÇÃO

Polímero de cadeia simples, (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), o polietileno comercializado desde 1943 é amplamente utilizado em razão de suas características estruturais e suas propriedades. É um polímero de baixo custo, inativo a maioria dos produtos químicos, sendo termoplástico, ou seja, quando submetido a um aumento de temperatura e pressão é capaz de amolecer e fluir, mas quando retirado desse processo solidifica, propriedade que o classifica como reciclável (LONTRA, 2011; SOLOMONS, 2012).

Os polietilenos existentes são os polietilenos de alta densidade (PEAD) e de baixa densidade (PEBD), polímeros estes de ampla utilização industrial (MANO, 2004).

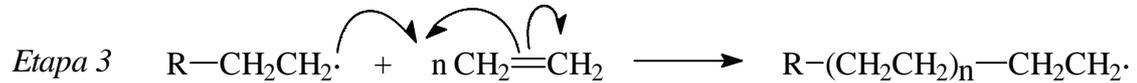
As sacolas plásticas são produzidas a partir do polietileno de baixa densidade (PEBD), o qual é obtido por meio de reação de adição e se polimeriza através de um mecanismo radicalar, conforme os processos descritos nas figuras 1 a 4 (MANO, 2004; SOLOMONS, 2012).

Na 1<sup>a</sup> e na 2<sup>a</sup> etapas, ocorre o processo de iniciação de cadeia, por meio de radicais alquila, que são produzidos a partir do peróxido de diacila, que se dissocia e libera o gás dióxido de carbono (figura 1).



**Figura 1 - Polimerização Radicalar do Eteno: iniciação da cadeia. (In: SOLOMONS, 2012, p.490)**

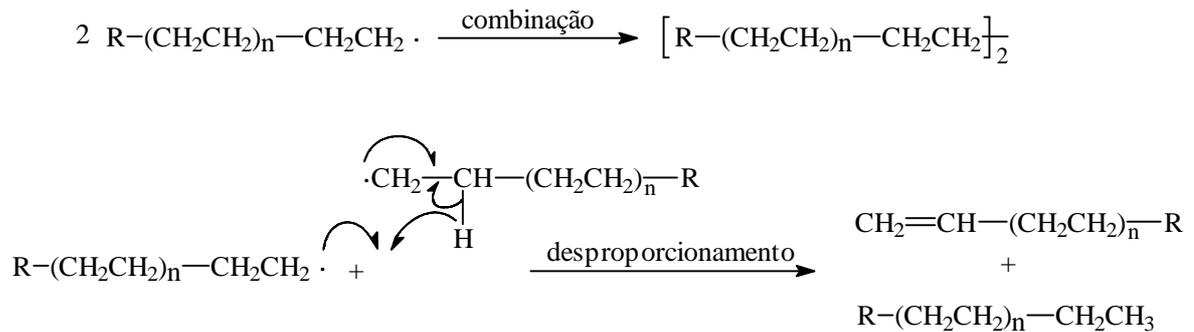
Na 3ª etapa acontece a propagação da cadeia pela adição sucessiva de unidades de etileno até que seu crescimento seja interrompido pela combinação ou desproporcionamento (figura 2).



**Figura 2 - Polimerização Radicalar da cadeia do Eteno: Propagação da cadeia.**  
(In: SOLOMONS, 2012, p. 490)

Na 4ª etapa é realizada a terminação da cadeia, a qual ocorre pela combinação ou por desproporcionamento. Na combinação, a interrupção do crescimento é causada pela combinação de dois centros ativos. No desproporcionamento ocorre a transferência de um átomo de hidrogênio de uma para outra cadeia em crescimento, saturando-se uma extremidade e criando-se uma dupla ligação na extremidade da outra cadeia (figura 3).

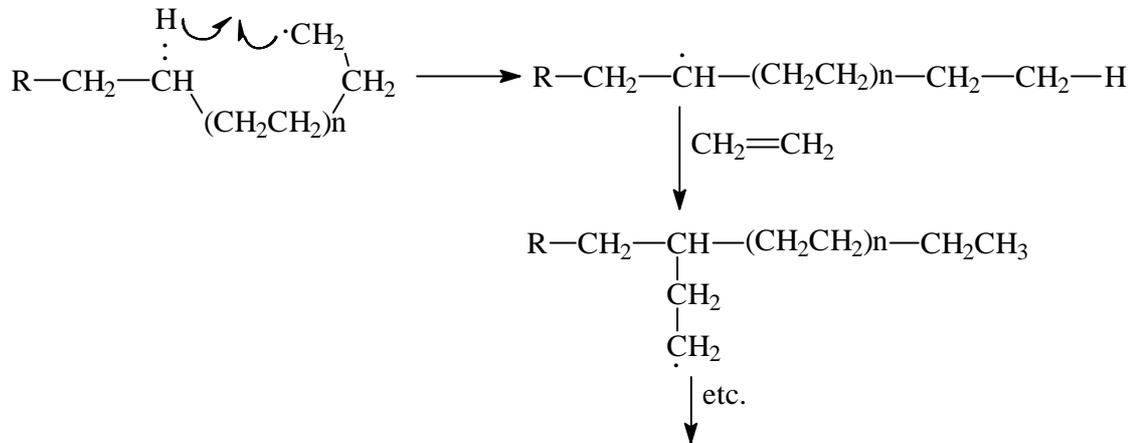
*Etapa 4- Terminação*



**Figura 3 - Polimerização Radicalar da Cadeia do Eteno: terminação da cadeia.**  
(In: SOLOMONS, 2012, p. 490)

O radical na extremidade da cadeia do polímero de crescimento, também pode abstrair um átomo de hidrogênio da própria molécula (cadeia polimérica),

denominando-se “backbiting” (auto mordida), levando a presença de ramificação na cadeia (figura 4).



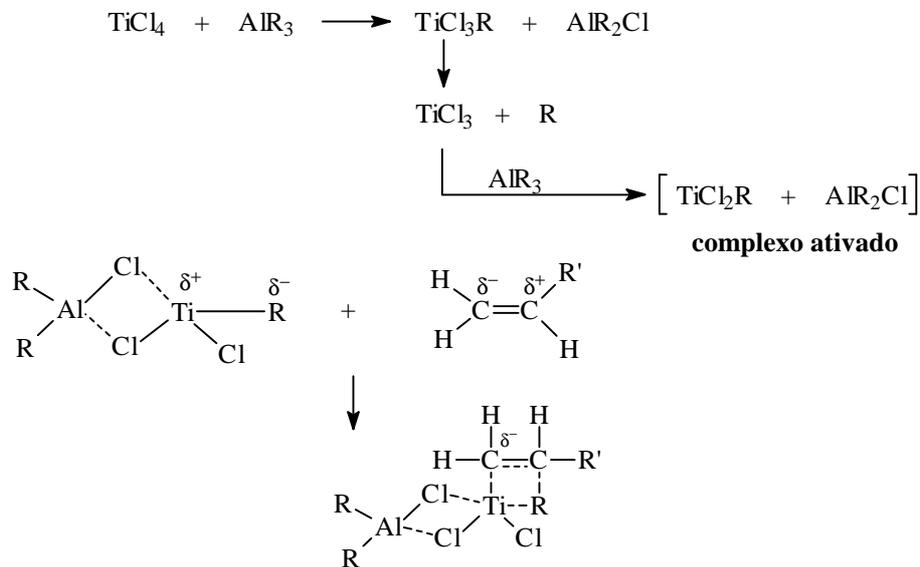
**Figura 4 - Polimerização Radicalar da Cadeia do Eteno: ramificação da cadeia. (In: SOLOMONS, 2012, p. 490)**

O polímero obtido pelo mecanismo via radical livre é, portanto, ramificado, o que confere ao mesmo baixa cristalinidade. Possui, contudo, excelente resistência química, sendo empregado para a fabricação de sacolas plásticas, e também na fabricação de filmes, frascos para embalagem de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos, utensílios domésticos e brinquedos (MANO, 2004).

A presença de ramificações na cadeia polimérica caracteriza a principal diferença entre os polietilenos de alta densidade (PEAD) e de baixa densidade (PEBD). Como no processo de obtenção do polietileno de alta densidade (PEAD) não há formação de radical, o polímero formado resulta em cadeias sem ramificações. Para a obtenção deste tipo de polímero utiliza-se em sua fabricação catalisadores denominados de Ziegler- Natta, que são complexos organometálicos de metais de transição (LONTRA, 2011; SOLOMONS, 2012). O mecanismo envolvido em sua preparação é um mecanismo de coordenação, o qual provém da combinação entre um reagente doador com um reagente aceptor de elétrons, não havendo cisão da espécie ativa, visto que o complexo atua diretamente sobre o monômero. Este sistema catalítico consiste de dois componentes: um catalisador, que geralmente é um halogeneto de metal de transição, como o Ti, e um co-catalisador, normalmente

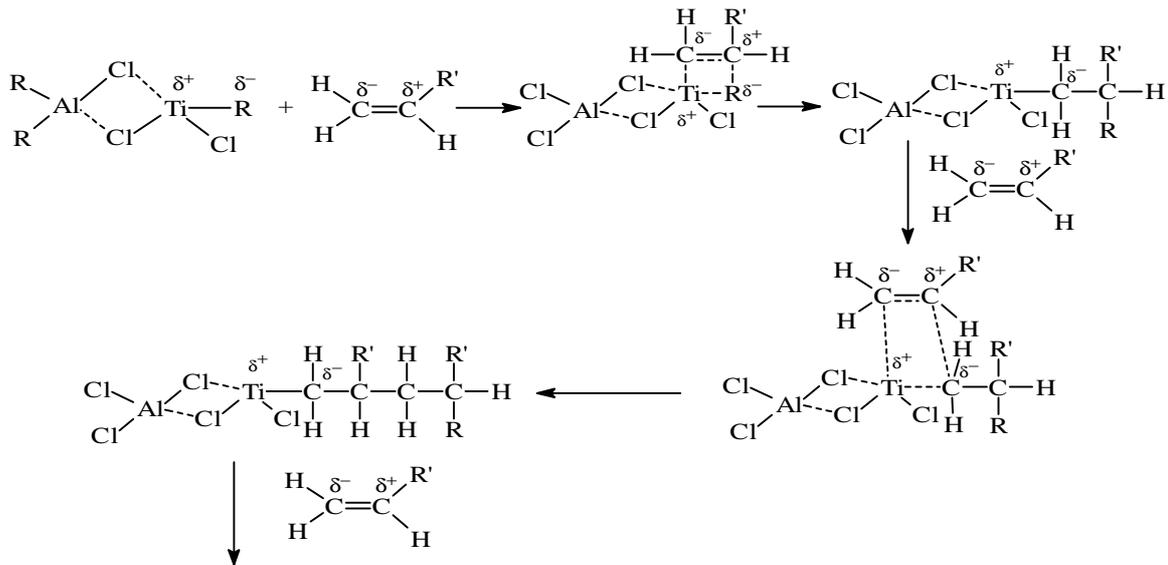
um composto organometálico de Al. O metal de transição empregado na reação é liberado depois da etapa de terminação. Um exemplo deste sistema catalítico é o triisobutil alumínio/tetracloro de titânio (MANO, 2004; DE PAOLI, 2008).

Na etapa de iniciação o co-catalisador ativa o sal de titânio, levando à formação do catalisador propriamente dito, o qual apresenta uma ligação Ti-C (figura 5). O primeiro monômero insaturado vai ser inserido nesta ligação Ti-C, coordenando-se ao titânio e simultaneamente ligando-se ao grupo alquila, gerando um intermediário (figura 5) (MANO, 2004; DE PAOLI, 2008).



**Figura 5 – Mecanismo de iniciação em poliadição de sistema catalítico de Ziegler-Natta (In:In: adaptado de MANO, 2004, p. 46)**

Na etapa de propagação outras moléculas de monômeros são inseridas entre a ligação Ti-CH<sub>2</sub> do monômero que já estava coordenado ao metal (figura 6), repetindo-se sempre as condições em que foi adicionada a primeira molécula de monômero, gerando uma cadeia polimérica com estereoquímica controlada (MANO, 2004; DE PAOLI, 2008)



**Figura 6 – Mecanismo de propagação em poliadicação iniciada através de sistema catalítico de Ziegler-Natta (In:In: adaptado de MANO, 2004, p. 47)**

Existem várias propostas para a terminação da cadeia. Uma delas é a transferência de hidrogênio, em que há a quebra da ligação Ti-C, formando uma ligação H-C na extremidade da cadeia polimérica (figura 7).



**Figura 7 – Mecanismo de terminação em poliadicação iniciada através de sistema catalítico de Ziegler-Natta (In:In: adaptado de MANO, 2004, p. 48)**

O polímero obtido por este mecanismo é linear e com alta cristalinidade, sendo mecanicamente mais forte que o polietileno de baixa densidade (PEBD). É também um material termoplástico, com propriedades mecânicas moderadas e com ótima resistência química, sendo aplicado em contentores, bombonas, fita lacre para embalagens e material hospitalar. E ainda pode ser utilizado como matéria-prima para a fabricação de sacolas de supermercados (COUTINHO et al. 2003; MANO,2004)

A tabela 1 mostra o resumo das propriedades destes dois polímeros.

<b>Sigla</b>	<b>Nomes</b>	<b>Características</b>	<b>Exemplos</b>
PEBD	Polietileno de baixa Densidade	Flexível, leve, impermeável, transparente, baixo custo.	Sacolas de lojas e supermercados
PEAD	Polietileno de alta Densidade	Resistente a baixas temperaturas, inquebrável, impermeável e leve.	Sacolas de supermercados, tambores para tintas, embalagens para detergentes.

**Tabela 1 – Resumo das propriedades do PEBD e PEAD (In: FRANCHETTI, MARCONATO, 2003, p.42; web.ccead.puc-rio.br, 2013)**

## 2.2 TÉCNICAS EMPREGADAS NA POLIMERIZAÇÃO

A técnica industrial empregada para o processo de preparação do polietileno de baixa densidade é denominada polimerização em massa, a qual se inicia com a adição de um monômero e um iniciador (catalisador), sem nenhum diluente. A concentração do monômero adicionado é diretamente proporcional à velocidade da reação e peso molecular do polímero formado, ou seja, quanto maior a concentração do monômero, maior será a velocidade da polimerização e maior o peso molecular do polímero (MANO, 2004; MACEDO, 2006).

A reação acontece em meio homogêneo, sem formação de subprodutos no meio reacional. A reação é altamente exotérmica e a viscosidade do meio aumenta rapidamente, dificultando a acessibilidade do monômero aos centros ativos da cadeia de crescimento. Desta forma, há dificuldades para se controlar a temperatura e para se obter uma uniformidade das condições de reação, provocando a auto aceleração e heterogeneidade no tamanho das macromoléculas formadas, tornando o polímero de altíssimo peso molecular (MANO 2004; MACEDO, 2006).

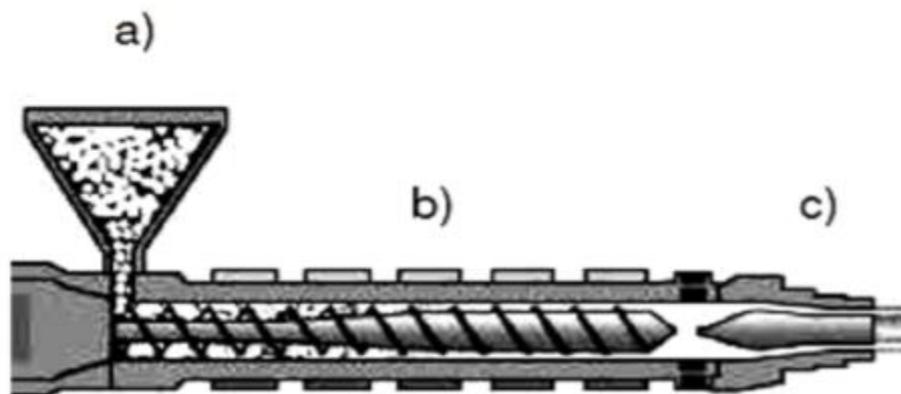
As maiores vantagens da polimerização em massa são: a simplicidade, a capacidade de produzir polímeros de alto peso molecular, a presença de poucos contaminantes residuais, notável qualidades óticas e elétricas, além do baixo custo

de moldagem para poucas peças. Contudo, possuem algumas desvantagens por exigir monômero com alta reatividade e apresentar dificuldade de remoção de vestígios de monômero e do iniciador (MANO 2004; MACEDO, 2006).

O polietileno de alta densidade pode ser obtido industrialmente pela poliadição em lama ou poliadição em fase gasosa. Na primeira, o polímero formado é insolúvel no meio reacional, sendo que a reação ocorre em meio heterogêneo. Neste caso o monômero etileno, gasoso à temperatura ambiente, é solúvel em heptano, contudo o polímero correspondente é insolúvel nesse solvente. Já a segunda técnica é mais recente e moderna, sendo empregada para poliadição de monômeros gasosos, como o etileno e propileno, empregando iniciadores de coordenação de muita alta eficiência (acima de 98%, sistemas catalíticos de Ziegler-Natta), os quais são mantidos sob a forma de partículas, em leito fluidizado, contínuo (MANO 2004).

### 2.3 PROCESSO INDUSTRIAL DE FABRICAÇÃO

Extrusão é o método de processamento utilizado em maior escala pelas indústrias de transformação. Segundo De Paoli (2008, p. 18), “a extrusora é composta de uma rosca sem fim dentro de um cilindro, também chamado de canhão, e um cabeçote com uma matriz (figura 8).

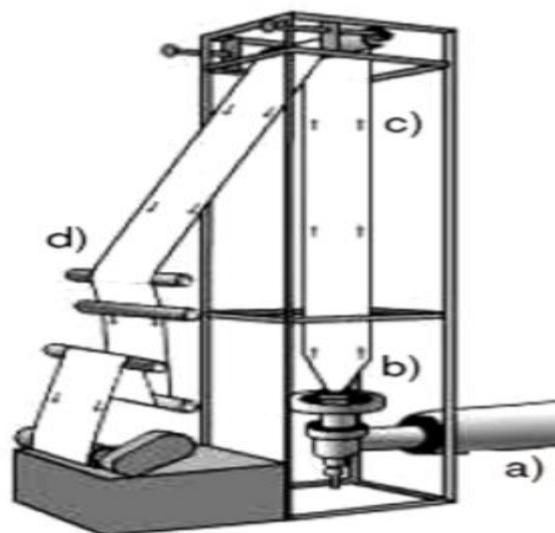


**Figura 8 – Esquema simplificado de uma extrusora mono-rosca: a) alimentação, b) rosca e canhão, c) cabeçote e matriz (In; DE PAOLI, 2008, p. 19)**

O processo de extrusão consiste em forçar a passagem contínua do polímero, através de um cilindro ou rosca de plastificação, que possui um parafuso de Arquimedes que gira no seu interior promovendo o transporte do material plástico, levando-o até o final do conjunto onde se encontra a matriz, que dá o formato final do produto desejado (MARTINS, 2011; DE PAOLI, 2008).

O conjunto cilindro rosca da extrusora tem acabamentos de aços especiais para comportar os esforços e condições do processo realizado. A função da extrusora é fundir, homogeneizar e transportar o polímero (MARTINS, DE PAOLI, 2008).

Na obtenção de sacolas plásticas, a extrusão é associada a um processo de sopro de filmes finos. Segundo De Paoli (2008, p. 19), neste processo “um tubo extrusado é inflado com ar a alta pressão de modo a expandir mais de 500% em direção circular, sofrendo uma orientação” (figura 9).

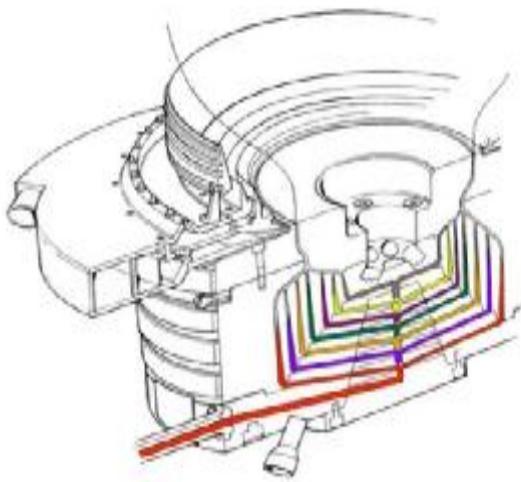


**Figura 9 – Esquema do processo de extrusão e sopro com formação de balão: a) extrusora, b) sopro, c) estiramento do balão e d) bobinamento do filme (In: DE PAOLI, 2008, p. 20)**

Após o processo de extrusão, o plástico produzido é enrolado nas bobinas, e depois de prontos, para finalização da produção de sacolas plásticas, são realizadas as impressões de imagem e o seu corte.

### 2.3.1 Matriz

Acoplada a extrusora, a matriz (figura 10) é uma peça que fornece o formato desejado ao plástico. É fabricada em aços especiais, para suportar a pressão e a temperatura decorrente ao processo de extrusão. Sua finalidade é receber a massa polimérica fundida, para realizar a distribuição do fluxo, de forma laminar ao longo da matriz (MARTINS, 2011).



a)



b)

**Figura 10 – a) Desenho da matriz da extrusora; b) Matriz da extrusora (In: MARTINS, 2011 p. 45; [www.maden-in-china.com.br](http://www.maden-in-china.com.br), 2013).**

### 2.3.2 Rosca

A rosca (figura 11) é uma ferramenta de extrema importância para o processo de extrusão, tendo como função promover a plastificação ideal ao tipo de material a ser produzido, gerando calor (energia térmica) necessário para o amolecimento e

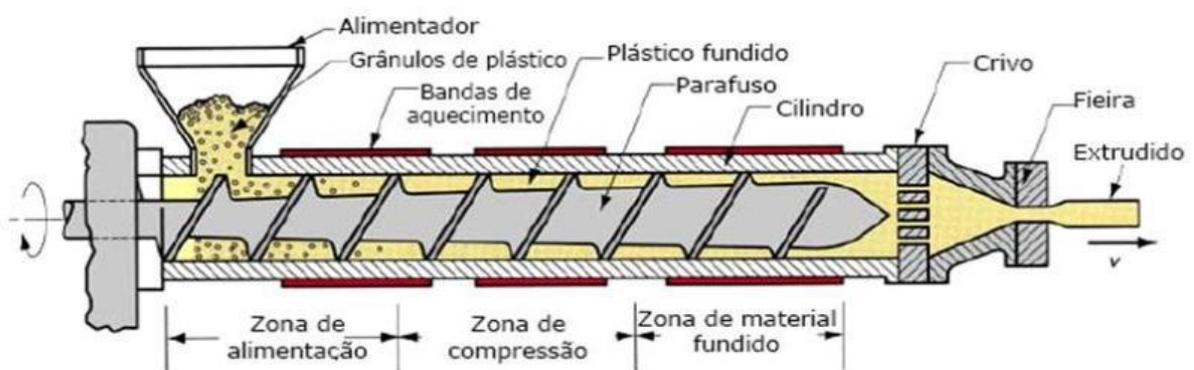
homogeneização do fundido. Cerca de 80% desse calor advém do cisalhamento do material e o restante de aquecedores externos (MARTINS, 2011).

Segundo Martins (2011), devido à baixa condutividade térmica e alta viscosidade dos polímeros em estado plástico é imprescindível que a fusão se dê por trabalho mecânico. A rosca possui três partes distintas em relação à passagem do polímero:

*Zona de alimentação:* zona na qual inicia o processo de amolecimento do polímero e o transporta para a zona de compressão.

*Zona de compressão:* por meio de pressão e temperatura, essa região, realiza a compressão, fusão total e a homogeneidade do polímero.

*Zona de dosagem:* com a compressão sofrida anteriormente, faz com que a saída do material seja de forma turbulenta para essa zona, por isso a função dessa região é uniformizar e regular o fluxo do material fundido, para que o polímero chegue ao final do cilindro com fluxo laminar uniforme, que é distribuído igualmente ao redor do cabeçote antes de chegar a matriz.



**Figura 11 - Rosca de Extrusão (In: MARTINS, 2011 p. 45)**

## 2.4 IMPACTO AMBIENTAL

O consumo desenfreado, juntamente com o descarte inadequado e elevado tempo de degradação das sacolas plásticas, faz com que elas sejam atualmente,

protagonistas na poluição ambiental, atraindo assim, ambientalistas sedentos pela sua extinção, em nome da preservação do planeta (ALVES, 2009).

Para dimensionar exatamente o problema ambiental causado pelas sacolas plásticas no país, é necessário levar em consideração seus aspectos quantitativos e qualitativos (MARTINS, 2011).

Estima-se que sejam produzidas no Brasil 210 mil toneladas de plástico filme. Nos supermercados são distribuídos em torno 16 bilhões de sacolas/ano, sendo utilizadas por essas redes 700 milhões por mês, resultando em uma média de 66 sacolas por pessoa. Com o tempo a qualidade das “sacolinhas” vem caindo e perdendo sua resistência. Isto leva, muitas vezes, o consumidor a utilizar duas sacolas plásticas para armazenar apenas um produto (MARTINS, 2011; VIANA, 2010).

Após seu consumo, 90% acabam sendo utilizadas em lixeiras ou como lixo (figura 12). Nas lixeiras as sacolas representam uma porcentagem de 0,3% e vão parar em aterro sanitário e lixões, porém quando mal acondicionados dentro das lixeiras, essas por serem leves, voam, e se espalham pelo meio ambiente (ALVES, 2010).



**Figura 12 - Sacolas utilizadas como lixeira. (In: [www.recyclelifeusa.com](http://www.recyclelifeusa.com), 2013)**

O descarte irresponsável de sacolas plásticas tem gerado grandes malefícios ao meio ambiente, pois são encontradas em drenagens urbanas, provocando a interrupção de fluxo de águas em córregos, causando enchentes e alagamentos (figura 13).



**Figura 13 - Enchentes causadas pelo irresponsável descarte de lixo. (GUIMARÃES, ALBUQUERQUE, 2010, p.4)**

O rejeito desse material em oceanos e praias (figura 14) compromete a fauna e a flora, visto que são geralmente confundidas com alimentos por peixes, tartarugas, baleias e outras espécies marinhas, sendo facilmente encontradas no trato digestivo de animais e ainda em alguns casos provocam a morte dessas espécies por asfixia (figura 15), além de formarem zonas mortas de até 70 mil km<sup>2</sup> no fundo dos oceanos (ALVES, 2009; VIANA, 2010).



**Figura 14 - . Plástico flutuando no fundo do mar (In: ALVES 2009, p. 25)**



**a)**



**b)**

**Figura 15 – Plásticos em ambiente marinho (a) Pássaro preso em saco plástico; (b) Tartaruga ingerindo sacola plástica. (In:www.comunidadebaodoplaneta.com.br, 2013).**

### 3. PROCESSOS DEGRADATIVOS DOS POLÍMEROS

Degradação é um processo no qual ocorre uma série de reações químicas, como o rompimento de uma ligação covalente na cadeia principal ou na cadeia lateral, o qual acarreta produção de espécies que serão responsáveis pela propagação desse processo, que são em sua maioria radicais livres. Esta degradação, que pode ser causada por agentes físicos ou químicos, ocasiona uma modificação irreversível nas propriedades do polímero como: flexibilidade, resistência elétrica, resistência mecânica, aspecto visual, dureza, entre outros (ALVES, 2009; MARTINS, 2011; BATISTA, 2012).

Frequentemente busca-se um material de alta durabilidade, ou vida útil elevada, sendo a degradação indesejável a esses produtos. Porém, rejeitos poliméricos não retornáveis podem ser beneficiados por esse processo de deterioração, devido à contaminação e inviabilidade econômica (MARTINS, 2011).

Durante a exposição natural, é possível a ocorrência de oxidação, hidrólise, ozonólise, acidólise, entre outras, reações relevantes na degradação de polímeros. Tais reações podem resultar na cisão da cadeia principal, gerando macroradicaís muito reativos que poderão gerar, através de várias reações, ramificação, reticulação, redução do peso molecular e até mesmo despolimerização. Além disso, pode ocorrer a eliminação dos aditivos presentes, ocasionando com o tempo em alterações das propriedades de materiais plásticos (figura 16) (ALVES, 2009; MARTINS, 2011).



**Figura 16 – Degradação de uma garrafa plástica (In: MARTINS, 2011, p. 28)**

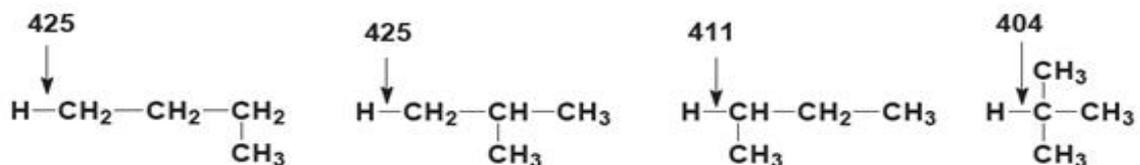
Neste trabalho, para abordar a degradação dos polímeros serão empregadas às estratégias sugeridas por De Paoli (2008).

Na primeira abordagem serão discutidos os tipos de reação químicas que ocorrem no início e durante a degradação. Já na segunda abordagem serão discutidos os processos de iniciação dessas reações.

### 3.1 TIPOS DE REAÇÕES QUE OCORREM NO INÍCIO E DURANTE A DEGRADAÇÃO

A iniciação, primeira etapa da degradação, sempre está associada à ruptura de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou na cadeia lateral. Essa quebra gera espécies reativas, que em sua maioria são radicais livres, os quais serão responsáveis pela propagação do processo. Essas espécies reativas são geradas pela ação do calor, luz, tensão mecânica, radiação de alta energia, ataque químico e biológico (DE PAOLI, 2008).

Os átomos de carbono da cadeia polimérica em sua maioria estão unidos a outros dois carbonos por ligações covalentes, exceto as extremidades das cadeias. Existem nessas cadeias átomos de carbonos, primários, secundários e terciários os quais possuem uma variação de energia de forma decrescente em função da ligação C-H, possuindo os seguintes valores: primário 425, secundário 411 e terciário 404 kJ mol<sup>-1</sup>, conforme demonstrado na figura 17. Assim, a presença de átomos de carbonos terciários implica na existência de ligações C-H que poderão ser rompidas mais facilmente que as ligações de C-H de carbonos primários ou secundários (DE PAOLI, 2008).



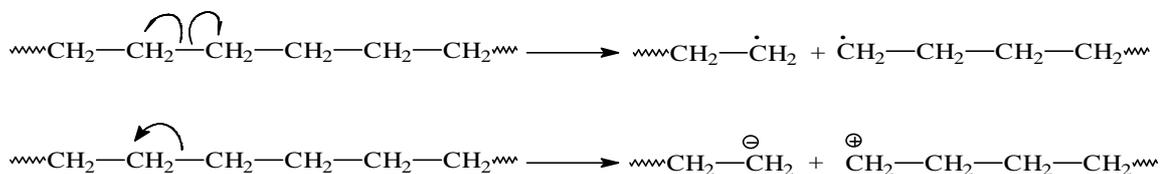
**Figura 17 - Energias de ligação da ligação H-C (em kJ mol<sup>-1</sup>) em função do tipo de carbono (In: DE PAOLI, 2008, p. 26).**

### 3.1.1 Cisão de cadeias e reticulação

A cisão da cadeia ou o rompimento da ligação química acontecerá quando a energia localizada nesta determinada ligação, for maior que a energia da ligação. A energia fornecida pode ser obtida de diferentes formas como: luz (fotólise), radiação gama (radiólise), calor (termólise) ou cisalhamento (rompimento mecânico) (DE PAOLI, 2008).

As olefinas são produzidas por um processo de polimerização por reações de adição. A cisão da ligação principal equivale à quebra de uma ligação carbono-carbono simples, reduzindo a massa molar da cadeia polimérica. Já para os polímeros produzidos por reações de condensação (poliamidas, poliésteres ou policarbonato) a quebra na cadeia principal também pode ocorrer por estes processos, porém o processo principal poderá ser a hidrólise. (DE PAOLI, 2008).

A partição da ligação C-C pode ser homolítica ou heterolítica (figura 18). Suas ocorrências irão depender da forma que a degradação se iniciará. A cisão homolítica equivale à quebra da ligação covalente com um elétron mantendo-se ligado a cada fragmento, produzindo assim dois radicais livres. Já na cisão heterolítica o par de elétrons permanecerá ligado apenas a um dos fragmentos, deixando-o negativo devido o excesso de elétrons. Em contradição, o outro fragmento ficará deficiente de elétrons, tornando-se um cátion (DE PAOLI, 2008; SOLOMONS, 2012).

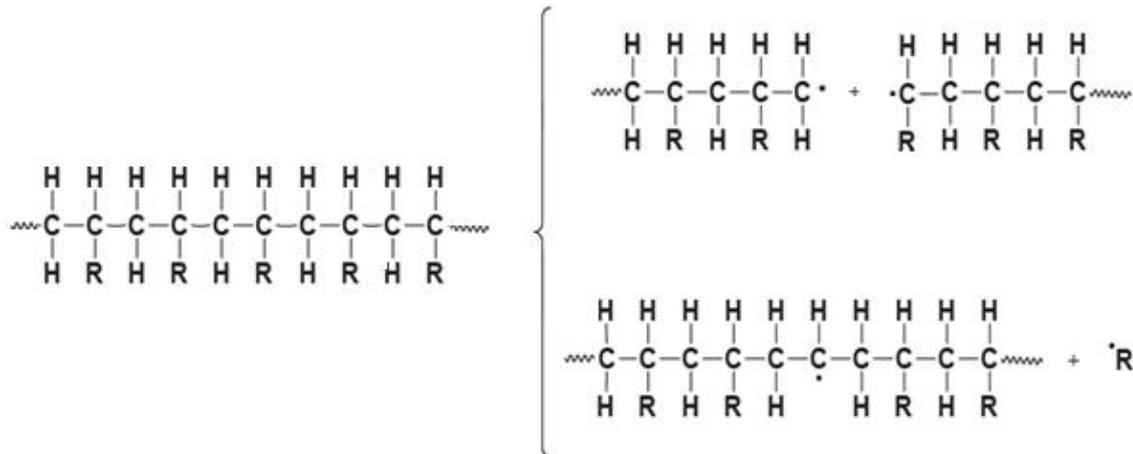


**Figura 18- Cisão de ligação C-C: homolítica ou heterolítica. Obs: As flechas são apenas ilustrativas e representam a transferência de um elétron. (In: DE PAOLI, 2008, p. 28)**

A quebra mais frequentemente observada é a homolítica, que gera macroradicaís alquila. A cisão heterolítica ocorre em situações na qual o material polimérico está

submetido a energias muito superiores à energia de ligação, produzindo íons (cátions e ânions) e íons radicais (DE PAOLI, 2008).

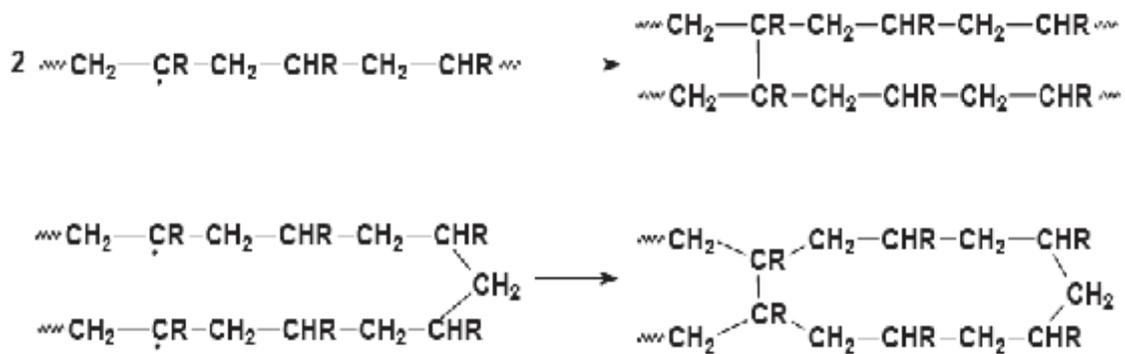
Nas poliolefinas, podem ocorrer dois tipos de rompimento homolítico da ligação química C-C, na cadeia principal ou com grupos laterais (Figura 19).



**Figura 19 - Representação esquemática das reações de cisão de ligação C-C na cadeia principal e em grupos laterais. (R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ramificações de cadeia ou outros substituintes) (In: DE PAOLI, 2008, p.28).**

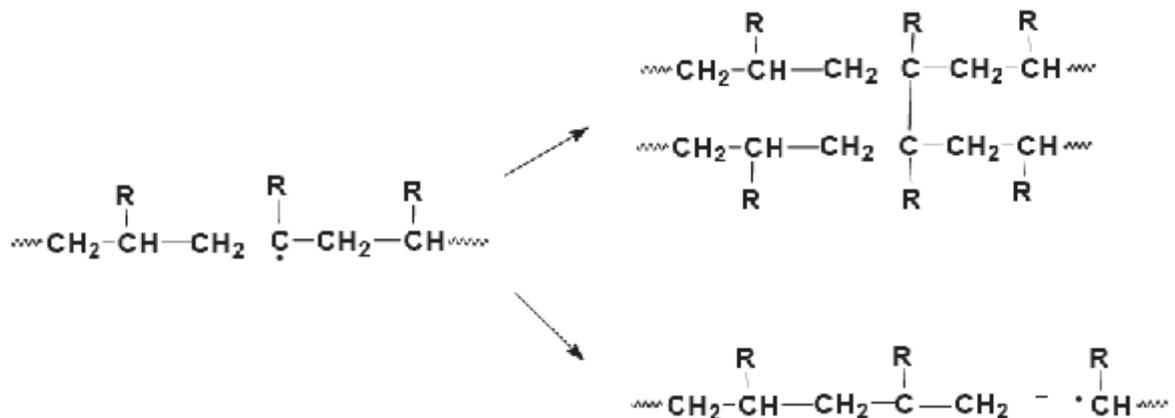
Quando a ligação C-C da cadeia principal se rompe, os dois macrorradicais alquila que se formam, poderão se combinar ou se difundir na massa polimérica, havendo neste caso, redução acentuada da massa molar média do polímero. Já o rompimento de uma ligação C-C com uma cadeia lateral ou com um substituinte, um macrorradical alquila em um carbono secundário irá se formar. Além deste macrorradical, irá se formar também, um radical de baixa massa molar que se difundirá na massa polimérica com maior facilidade (DE PAOLI, 2008).

Uma vez formado os radicais livres, a reação radicalar pode se propagar ou estes radicais podem se recombinar de forma intra ou intermolecular. Se a recombinação for intramolelcular ocorrerá ciclização; já se a recombinação for intermolecular ocorrerá reticulação (figura 20). Contudo, a reticulação é mais comumente observada do que a ciclização, o que provoca aumento de massa molar (DE PAOLI, 2008; McMURRY, 2005).



**Figura 20 - Representação esquemática da reação de reticulação e de ciclização (In: DE PAOLI, 2008, p. 29)**

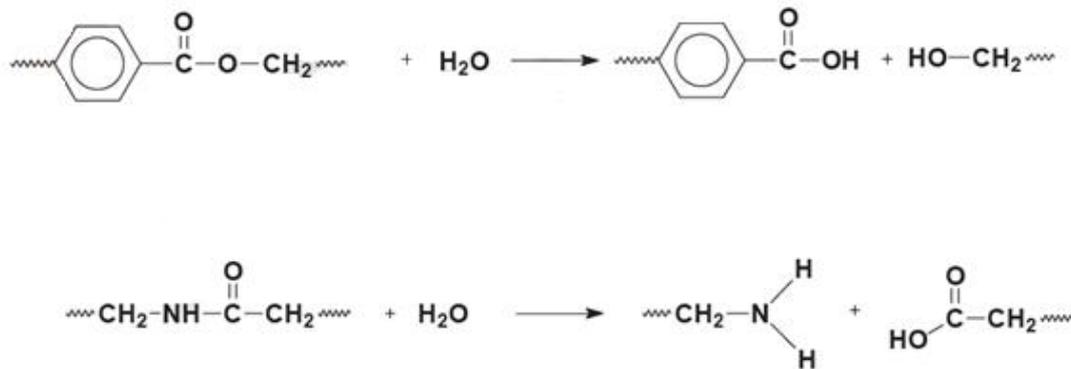
A presença de átomos de carbono terciário na cadeia polimérica leva à existência de ligações C-H com menor energia de ligação nos átomos secundários, conforme já discutido anteriormente. Os radicais livres formados em decorrência da cisão desta ligação C-H localizada no carbono terciário, poderá ter dois tipos de mecanismos de propagação a reticulação e a cisão  $\beta$  (figura 21) (DE PAOLI, 2008; SOLOMONS, 2010).



**Figura 21 - Mecanismo de reticulação e de cisão- $\beta$  em cadeias poliméricas substituídas (carbono secundário R=H e carbono terciário R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ou cadeia alquílica) (In: DE PAOLI, 2008, p. 30)**

Segundo De Paoli (2008), na ausência de oxigênio, predomina no polietileno a reticulação e no polipropileno, que contempla em sua cadeia polimérica um carbono terciário, predomina a cisão  $\beta$  (figura 21). No polietileno a reticulação leva a um aumento de massa molar em função da degradação. Já no polipropileno a cisão  $\beta$  leva a uma redução acentuada da massa molar.

Polímeros como poliamidas, poliésteres ou policarbonato, que são obtidos por reação de condensação, a principal causa da cisão da ligação C-C ocorre por hidrólise, a qual consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, levando a cisão da cadeia principal (figura 22) (DEPAOLI, 2008; SOLOMONS, 2012).



**Figura 22 - Reações de hidrólise de poliéster e poliamida. (In: DE PAOLI, 2008,p. 30**

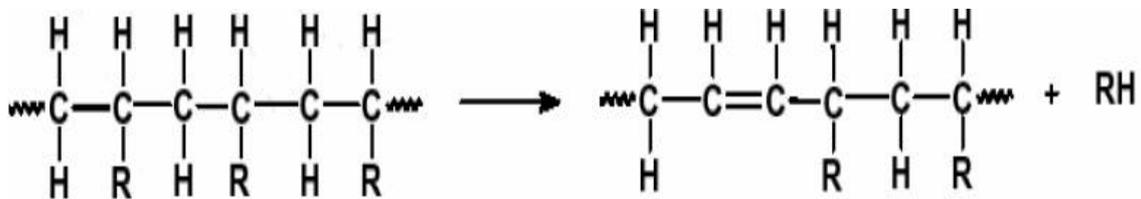
Este tipo de reação é reversa da polimerização por condensação, regenerando o ácido e o álcool, no caso do poliéster, e o ácido e a amina, no caso da poliamida (figura 22) (DE PAOLI, 2008; SPINÁCE, DE PAOLI, 2004)

Esta reação pode ocorrer devido à ação de enzimas ou por processos químicos, os quais podem ser catalisados por meio ácido ou básico. Embora os polímeros de condensação, sejam mais suscetíveis à reação da hidrólise, deve-se destacar que eles também podem sofrer cisão homolítica e heterolítica das ligações C-H, C-C ou

C-O, devido a termólise, fotólise, radiólise ou cisalhamento mecânico (DE PAOLI, 2008).

### 3.1.2 Degradação sem cisão de cadeias

Segundo De Paoli (2008, p. 32), “neste tipo de reação ocorre rompimento da ligação no carbono da cadeia principal com um substituinte (-C-R), seguida da quebra da ligação C-H e formação de uma ligação dupla C=C” (figura 23).

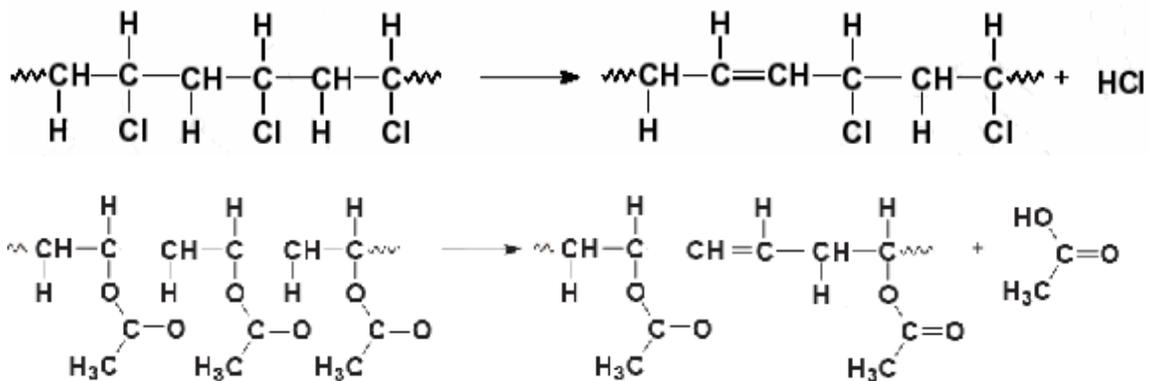


**Figura 23 - Mecanismo de degradação sem o rompimento de ligação C-C na cadeia principal. (DE PAOLI, 2008, p.32)**

Neste tipo de reação, também chamada de reação de eliminação, não é observada uma redução de massa molar média do polímero, porém, há uma mudança intensa em suas propriedades físicas e químicas. Como a reação é auto catalítica e sua propagação leva à formação de uma sequência de ligações duplas conjugadas, o efeito macroscópico mais notável é a formação de cor (DE PAOLI, 2008).

De acordo com De Paoli, (2008, p.32), “a partir de quatro ligações C=C conjugadas a absorção já ocorre na região do ultravioleta e acima de oito na região do visível, causando uma mudança de uma cor amarelada para o vermelho”.

Este tipo de degradação ocorre com o poli(cloreto de vinila), PVC e com o poli(acetato de vinila), PVAc (figura 24) (DE PAOLI, 2008)



**Figura 24 - Mecanismo geral de degradação do poli(cloreto de vinila).e do poli(acetato de vinila) (DE PAOLI, 2008, p.33 e 34)**

No caso do PVC, a reação de degradação causa liberação de HCl. Já a do PVAc ocorre a liberação de ácido acético (figura 24)

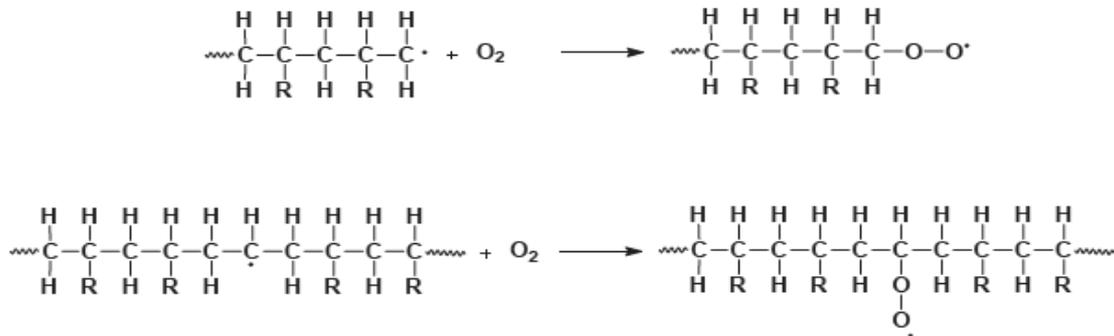
### 3.1.3 Auto- Oxidação

De acordo com McMurry (2004), uma reação de oxidação provoca a diminuição da densidade eletrônica no átomo de carbono, tanto pela formação de uma ligação entre o carbono e um átomo mais eletronegativo, como pela ruptura de uma ligação de carbono e um átomo menos eletronegativo.

No processo de auto-oxidação, o oxigênio, que possui dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais externa, por ser um elemento muito reativo, reage espontaneamente e muito rapidamente com qualquer radical livre que houver no meio (BATISTA, 2012).

Sendo um processo auto-catalítico, a auto-oxidação ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Para que ocorra esta reação é obviamente necessária a presença de  $\text{O}_2$ , iniciando-se a partir de uma reação de um radical alquila com  $\text{O}_2$ , levando á formação do primeiro radical peroxita (figura 25). Para formação do radical alquila, entretanto, faz-se necessário a cisão homolítica de uma ligação química na cadeia ou em grupo lateral, conforme já discutido anteriormente,

Esta formação do radical peroxila poderá ser observada tanto na extremidade da cadeia, com o meio da macromolécula (figura 25). (DE PAOLI,2008; BATISTA, 2012)



**Figura 25 - Reação de oxigênio com macroradicais alquila, formando radicais peroxila na extremidade ou no meio da cadeia polimérica (In: DE PAOLI, 2008, p. 35)**

A etapa de propagação envolve a reação do microradical peroxila com outra cadeia, pela abstração de um hidrogênio, levando à formação de um hidroperóxido de um novo macroradical (figura 26) (DE PAOLI, 2008; SOLOMONS, 2012).

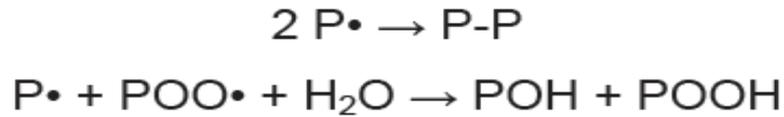


**Figura 26 - Reação do macroradical peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macroradical alquila e um hidroperóxido. R' representa aqui uma macromolécula ( DE PAOLI, 2008, p.35)**

Como a energia da ligação O-O do hidroperóxido é muita baixa, os hidroperóxidos podem se decompor à temperatura ambiente e através de cisão homolítica podem formar os radicais alcóxila e um hidroxila ( $\text{R}'\text{OOH} \rightarrow \text{R}'\text{O} + \cdot\text{OH}$ ). Estes radicais, por sua vez, poderão abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica, dando origem a outro macroradical (DE PAOLI, 2008).

A interrupção do ciclo-catalítico poderá se proceder pela recombinação de dois radicais livres ou pela reação de dois radicais, um peroxila e outro macroradical

alquílico, com uma molécula de água, formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido (figura 27) (DE PAOLI, 2008, SOLOMONS, 2012)

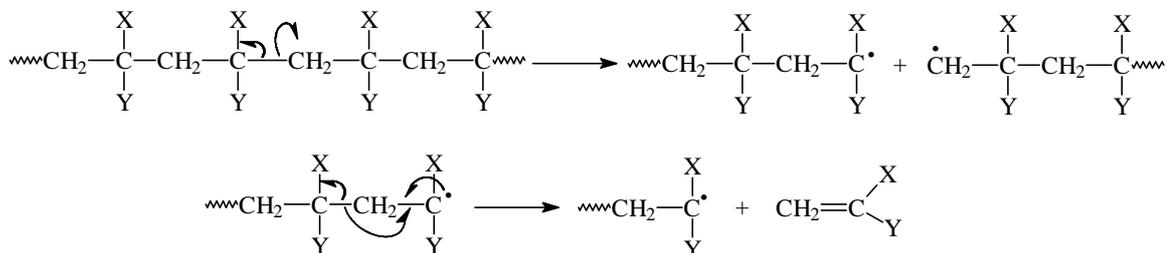


**Figura 27 - Reação de terminação da cadeia polimérica (In: DE PAOLI, 2008, p.35)**

### 3.1.4 Despolimerização

Segundo De Paoli (2008, p. 37), despolimerização “é o processo de degradação que gera como produto principal o monômero que deu origem ao polímero específico que está se degradando, podendo ser também classificada como o reverso do processo de polimerização”.

Geralmente, na despolimerização a cisão da ligação C-C é aleatória e ocorre a altas temperaturas e no estado fundido, condições estas que ocorrem na etapa de processamento, por exemplo. Esta cisão leva à formação de macrorradicais livres e do monômero (figura 28) (DE PAOLI, 2008).



**Figura 28 - Mecanismo da etapa de iniciação e propagação da despolimerização a partir da quebra aleatória de uma ligação C-C ao longo da cadeia polimérica principal. Obs: As flechas representam a transferência de um elétron de uma ligação à outra ou a outro átomo (In: DE PAOLI, 2008, p.37)**

Quanto maior foi a estabilidade do macroradical formado, mais favorecida será a reação de despolimerização. Isto porque, havendo a formação de radicais estáveis, a reação de propagação da reação de polimerização se realizará, havendo formação sequencial de monômero e macroradical. A estabilidade dos radicais é necessária para que não ocorra auto-oxidação e nem recombinação dos mesmos radicais (DE PAOLI, 2008).

O processo de despolimerização é empregado para promover a reciclagem química (ou terciária) de vários polímeros (DE PAOLI, 2008; SPINÁCE, DE PAOLI, 2004).

A despolimerização de uma poliamida ou de um polimetacrilato de metila, por exemplo, conduz a transformação completa do polímero, visto que, através de uma reação inversa à sua polimerização, dão origem aos monômeros que os originaram, que por sua vez, podem servir novamente para a síntese do mesmo material (MARTINS, 2011).

### 3.2 FORMAS ASSOCIADAS DE INICIAÇÃO DAS REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO

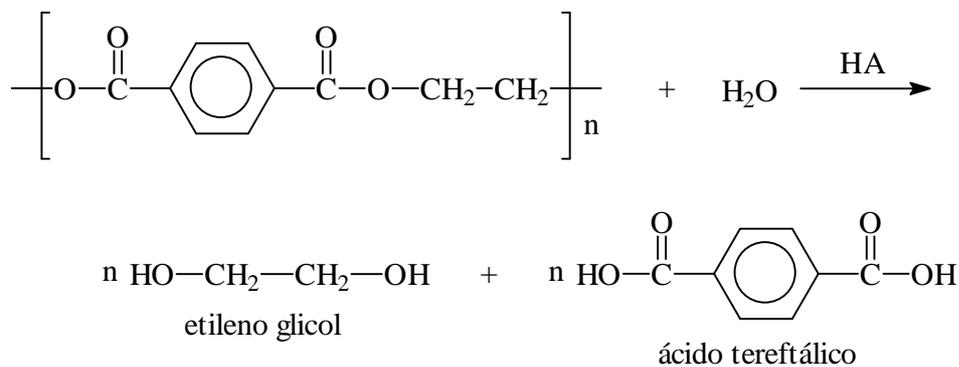
A energia para o rompimento de ligações químicas pode ser fornecida de várias formas: luz (fotólise), radiação gama (radiólise), calor (termólise) ou cisalhamento mecânico (rompimento mecânico) (DE PAOLI, 2008; FERMINO, 2011).

Na fotólise ocorre a cisão de uma ligação química por uma reação fotoquímica ocasionada pela absorção de luz de energia correspondente a uma transição eletrônica ou por transferência de energia de um sensibilizador no seu estado excitado. Os polímeros são sensíveis a luz, por isso possuem aditivos que retardam esse processo, porém podem conter aceleradores de fodegradação que agem logo após o consumo dos retardadores (DE PAOLI, 2008; FERMINO, 2011; MARTINS, 2011).

Todavia quando as ligações químicas são rompidas com radiação de alta energia, é dita como radiólise. Tal processo, que gera cisão heterolítica, não é específico e acontece de forma completamente aleatória. Já na termólise, o rompimento de

ligação química acontece por efeito térmico. Na cisão mecânica, pode ocorrer a quebra de ligações em polímeros que são submetidos à energia de cisalhamento. A energia da ligação dependerá de alguns fatores, por exemplo, números de ramificações do polímero, do tipo de substituintes presentes na cadeia polimérica, da estereo regularidade e ainda a existência ou não de defeitos que podem ser originados da polimerização (DE PAOLI, 2008; FERMINO, 2011).

Polímeros obtidos de reações de condensação (poliamidas, poliésteres ou policarbonato) também podem a partir desses processos realizarem a cisão na cadeia principal, porém o ocasionador principal é a hidrólise. O processo de hidrólise (figura 29) se baseia na reação de uma molécula de água à alta temperatura, acompanhado de um catalisador, que conduz à recuperação dos monômeros, com quebra e adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos grupos remanescentes, podendo ser ocasionado por enzimas (hidrolases) ou por um processo químico comum. A hidrólise pode ser acelerada em um meio básico ou ácido. Através da reação de hidrólise do PET, por exemplo, é possível obter os produtos de partida que são o etileno glicol e o ácido tereftálico (figura 29) (DE PAOLI, 2008; SPINÁCE, DE PAOLI, 2004).



**Figura 29 – Hidrólise ácida do PET gerando os monômeros etileno glicol e ácido tereftálico**

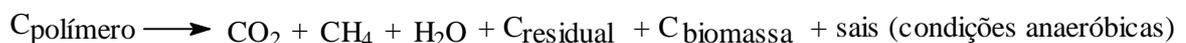
## 4. BIODEGRADAÇÃO

Segundo Brito et al (2011, p. 131), “a biodegradação pode ser definida como a degradação de um material orgânico causada por atividade biológica, principalmente pela ação enzimática de micro-organismos”.

A biodegradação vai ocorrer quando um material é empregado como nutriente por um conjunto de micro-organismos, os quais podem ser bactérias, fungos ou algas. Estes micro-organismos possuem enzimas adequadas que são capazes de hidrolisar os polímeros, quebrando algumas das ligações químicas da cadeia polimérica, sendo uma alternativa para resíduos plásticos (CARVALHO, 2013; DE PAOLI, 2008; BRITO et. al, 2011 ).

Para que o processo de biodegradação ocorra são necessárias algumas condições físicas (temperatura e pressão), químicas (pH, nutrientes, velocidade de fornecimento de oxigênio, tipo de contaminantes presentes e umidade) e biológicas (micro-organismos presentes e concentração de micro-organismo degradadores) adequadas (CARVALHO, 2013; PAOLI, 2008).

A biodegradação pode ocorrer em ambientes aeróbios (na presença de oxigênio) ou ambientes anaeróbios (na ausência de oxigênio) (BRITO et al, 2011). A figura 30 descreve de forma resumida o processo químico da biodegradação:



**Figura 30 – Resumo das reações de biodegradação de biopolímeros (In: BRITO et al, 2011, p. 131)**

O processo de biodegradação se desenvolve em duas etapas: fragmentação e mineralização. Na primeira etapa, sob ação de enzimas extracelulares, ocorre à decomposição da macromolécula em cadeias menores. Na segunda etapa, os

fragmentos oligoméricos gerados são deslocados para o interior das células dos microorganismos, onde serão bioassimilados e mineralizados, produzindo gases, água, sais minerais e nova biomassa (BRESSANIN, 2010).

Segundo Viana (2010 p.6), “uma substância só é considerada biodegradável se os microrganismos presentes no meio ambiente forem capazes de convertê-la em substâncias mais simples, existentes naturalmente em nosso meio”.

Segundo as normas da ASTM D-6400-99 e o Padrão europeu EM 432, os materiais biodegradáveis devem seguir os seguintes requisitos: Desintegração, que é a capacidade de fragmentação em pedaços após classificação, e suportar de forma segura a bio-assimilação e crescimento microbial.

Segundo Padrão Europeu [EM 13432]; Biodegradação inerente, que é a conversão de carbono em dióxido de carbono a um nível de 60% em um período de 150 dias [ASTM D6400-99] e 90% em 180 dias.

Segurança: que não exista evidência de qualquer ecotoxicidade no composto final e solos, e que este possa suportar o crescimento de vida vegetal;

Toxicidade: que as concentrações de metais pesados sejam menores do que 50% dos níveis recomendados (GOMES e PAULY, 2009 *apud* ALVES, 2009, p. 27).

A definição da biodegradabilidade é reconhecida internacionalmente pelas suas normas, que estabelecem o uso de uma colônia padrão de micro-organismos, em condições padrões de umidade e temperatura. Os micro-organismos são seres produtores de enzimas, que possuem a vantagem de se adaptar a diferentes fontes de “nutrientes”, variando o tipo de enzima formada (De PAOLI, 2008).

Para a realização dos testes de biodegradabilidade, são comumente usadas micro-organismos como: fungos, que requerem O<sub>2</sub>, pH entre 4,5 e 5, crescem em temperaturas até 45°C, sendo sua faixa ótima entre 30 a 37°C; bactérias, aeróbicas ou anaeróbicas, que crescem em uma faixa de pH entre 5 e 7 e em uma ampla faixa de temperatura e Actinomicetas, que crescem aerobicamente, em uma média de pH entre 5,0 e 7,0 e uma vasta faixa de temperatura. O crescimento das mesmas observado em um meio, agar-agar, contendo todos os nutrientes necessários para que haja sua reprodução, exceto uma fonte de carbono, que deverá ser fornecida pelo polímero (DE PAOLI, 2008).

Os microorganismos iniciam seu processo sempre pela superfície do polímero, por isso a hidrólise enzimática do mesmo, vai depender da hidrofiliabilidade da cadeia polimérica. Quando o polímero possui uma hidrofiliabilidade superficial maior, favorece a degradação. O grau de cristalinidade é também uma variável importante, pois afeta a difusão de águas pelas camadas superficiais do polímero (DE PAOLI, 2008).

## **5. ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA REDUÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL.**

### **5.1 DESTINAÇÃO DAS SACOLAS PLÁSTICAS PÓS-CONSUMO**

O incentivo do consumo sustentável é uma das soluções para as sacolas plásticas, sendo a redução o primeiro pilar do consumo responsável. Este consumo responsável consiste em primeiro lugar, em gerar a menor quantidade de lixo possível e, em segundo lugar, dar ao lixo a destinação que leva ao menor impacto ambiental (SANTOS et al, 2012).

A reciclagem mecânica constitui o segundo pilar do consumo responsável de sacolas plásticas. Contudo, o índice aplicado em todo mundo é muito baixo. Um dos fatores que dificulta a disponibilidade das sacolas plásticas na cadeia de reciclagem mecânica é o fato de serem muito utilizadas para o acondicionamento de lixo. Estima-se que 95% de todas as sacolas plásticas terminem em aterros, o que corresponde a 0,02 a 25% em massa do lixo urbano. Daí a importância da prática da coleta seletiva do lixo e destinação das sacolas para a reciclagem (SANTOS et al, 2012).

O processo de reciclagem se resume em coletar o lixo descartado e convertê-lo em um produto equivalente ao inicial. Após a coleta desse material, é realizada a separação e o processamento para serem utilizados como matéria – prima na manufatura de novos produtos (LONTRA, 2011).

O plástico ao ser reciclado economiza até 88% de energia quando comparado com a produção proveniente do petróleo. Porém, em contradição, apenas 1% das sacolas plásticas produzidas no mundo são recicladas, devido ao custo investido, que são consideravelmente maiores que os gastos na produção de sacolas novas. Reciclar uma tonelada desse material custa U\$ 4000, a mesma quantidade dessa matéria – prima se encontra no mercado a U\$ 32. (LONTRA, 2011; ALVES, 2009).

A reciclagem mecânica é o processo de reciclagem mais utilizado para os plásticos no Brasil. É dividida nas categorias primária e secundária e diferem-se entre si somente pelo fato da primária utilizar polímeros pré-consumo e a secundária pós-consumo (LONTRA, 2011; ALVES, 2009; SPINACÉ, DE PAOLI, 2005).

Na técnica de reciclagem mecânica, mecanismo consiste em transformar o plástico em grãos, que serão reaproveitados para a fabricação de outros produtos, como sacos de lixo, solados, pisos, conduítes, mangueiras, componentes de automóveis, embalagens não alimentícias e outros. Na tabela 1 estão apresentadas as etapas do processo de reciclagem mecânica.

<b>ETAPAS DA RECICLAGEM</b>	
<b>Separação</b>	Separação em uma esteira dos diferentes tipos de plásticos, de acordo com a identificação ou com o aspecto visual. Nesta etapa são separados também rótulos de materiais diferentes, tampas de garrafas e produtos compostos por mais de um tipo de plástico, embalagens metalizadas, grampos, etc. Por ser uma etapa geralmente manual, a eficiência depende diretamente da prática das pessoas que executam esta tarefa. Outro fator determinante da qualidade é a fonte do material a ser separado, sendo que aquele oriundo da coleta seletiva é mais limpo em relação ao material proveniente dos lixões ou aterros.
<b>Moagem</b>	Após separados os diferentes tipos de plásticos, estes são moídos e fragmentados em pequenas partes.
<b>Lavagem</b>	Após triturado, o plástico passa por uma etapa de lavagem com água para a retirada dos contaminantes. É necessário que a água de lavagem receba um tratamento para a sua reutilização ou emissão como efluente.
<b>Aglutinação</b>	Além de completar a secagem, o material é compactado, reduzindo-se assim o volume que será enviado à extrusora. O atrito dos fragmentos contra a parede do equipamento rotativo provoca elevação da temperatura, levando à formação de uma massa plástica. O aglutinador também é utilizado para incorporação de aditivos - como cargas, pigmentos e lubrificantes.
<b>Extrusão</b>	A extrusora funde e torna a massa plástica homogênea. Na saída da extrusora, encontra-se o cabeçote, do qual sai um "espaguete" contínuo, que é resfriado com água. Em seguida, o "espaguete" é picotado em um granulador e transformado em pellet (grãos plásticos).

**Tabela 2. Etapas do processo de reciclagem Mecânica. (In: LONTRA, 2011, p.10)**

A reciclagem é uma boa alternativa no auxílio ao meio ambiente, pois diminui o acúmulo de lixo no planeta, poupa os recursos naturais, gera empregos (catadores, sucateiros, operários, etc.), economiza energia, aumenta a vida útil dos aterros e ainda diminui o custo do produto final feito de materiais reciclados (LONTRA, 2011).

Apesar das inúmeras vantagens, o custo da reciclagem ainda é elevado e ainda há uma dificuldade para separar corretamente vários tipos de plásticos, desinteressando as indústrias por esse tipo de material (LONTRA, 2011).

## 5.2 SACOLAS PLÁSTICAS DE BIOPOLÍMEROS

Os biopolímeros são aqueles obtidos a partir de matéria-prima de fontes renováveis. As fontes renováveis recebem esta designação por apresentarem um ciclo de vida mais curto em comparação com fontes fósseis como o petróleo, que leva milhares de anos para se formar (BRITO et al, 2011). De acordo com Santos et al (2012, p. 229), “de uma forma geral, tem-se que materiais de fonte renovável são considerados ambientalmente sustentáveis e se dispostos apropriadamente podem reduzir seu impacto durante a disposição final”. Assim, existe a previsão de que os polímeros de fontes renováveis irão substituir os materiais de fontes não renováveis em grandes escala, sendo que em alguns casos sua obtenção já é economicamente viável.

Polímeros à base de amido são exemplos de biopolímeros comercialmente disponíveis, podendo ser obtidos de milho, batata, mandioca e trigo. Contudo, apesar do amido ser abundante e barato, ter grande potencial, geralmente é comercializado na forma de blendas, em decorrência de sua natureza hidrofílica e frágil. Neste caso específico o material pode não ser totalmente biodegradável, observando-se apenas sua fragmentação (SANTOS et al, 2012).

Observa-se, contudo, que para os biopolímeros substituírem os plásticos convencionais terão que superar seus desafios relacionados ao desempenho, processabilidade e custo. Aliado a este fator, o emprego de plástico biodegradável não pode impactar o setor de reciclagem convencional, o que levaria a significativos

impactos sócio-econômicos em virtude dos benefícios que esta atividade proporciona.

### **5.2.1 – Sacolas Plásticas de Polietileno Verde**

Polímeros verdes são polímeros com características semelhantes de um sintético, porém sua síntese é realizada a partir de uma matéria-prima renovável, como milho, cana-de-açúcar, celulose. Um exemplo é o polietileno verde (PE Verde). O PE verde é derivado de fonte fóssil, não sendo considerado biodegradável. No entanto, devido ao fato de ser proveniente de fonte renovável, é classificado como biopolímero (BRITO et al,2011.)

Este polímero apresenta propriedades equivalentes às do polietileno convencional, o que permite seu emprego em várias aplicações. Este fato se apresenta como uma vantagem que o polietileno verde tem em relação aos demais biopolímeros, os quais apresentam aplicações mais restritas (BRITO et al., 2011; SAN FELIPE, 2013, ALVES, 2009).

Segundo Alves (2009, p. 41):

Outra vantagem do polietileno verde é a sua versatilidade, pois todos os seus produtos podem ser usados nos maquinários das indústrias de transformação sem qualquer necessidade de investimentos em modificações ou adaptações, além de possuir custo de produção bastante competitivo no mercado mundial.

O Brasil foi o primeiro a fabricar o polietileno verde a partir de tecnologia desenvolvida pelo Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem, empresa brasileira que atua no setor petroquímico. Neste processo o polietileno é produzido a partir de etanol da cana-de-açúcar (BRITO et al.,2011; ALVES, 2009).

O biopolietileno é o produto de um processo de polimerização equivalente aos processos conhecidos e dominados, diferenciando-se apenas pelo modo de

obtenção do eteno, que ocorre pela desidratação do etanol da cana-de-açúcar, técnica que integrou a alta experiência e competitividade do Brasil no setor sucroalcooleiro e com o desenvolvimento da produção de resinas termoplásticas (ALVES, 2009). Devido ao fato da reação de desidratação apresentar alto rendimento e da possibilidade de utilizar plantas e equipamentos de polimerização já existentes, o polietileno verde apresenta custo competitivo (BRITO et al, 2011).

Os contaminantes gerados nesse processo de obtenção do eteno ficam retidos em purificadores adequados, gerando assim apenas subprodutos como água, a qual pode ser reutilizada em diferentes etapas agrícolas ou de processo industrial e mínimas quantidades de componentes oxigenados.

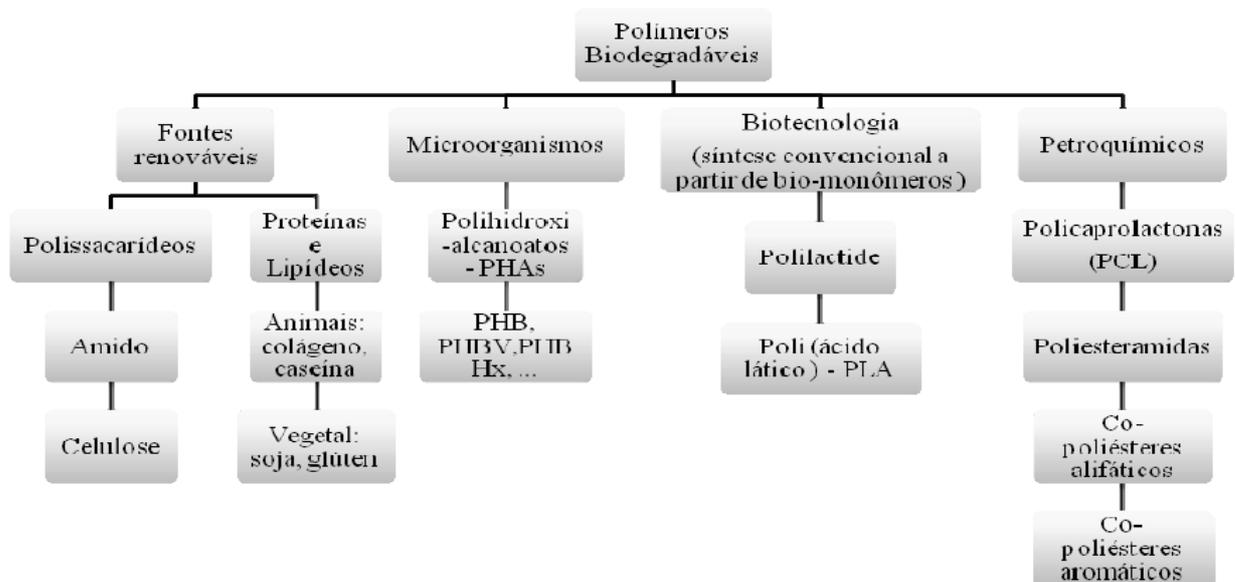
O plástico verde assim produzido é baseado 100% em produtos renováveis, sendo possível absorver CO<sub>2</sub> da natureza, reduzindo impactos ambientais e transformá-lo em plástico (BRITO et al., ALVES, 2009).

### **5.2.2 Sacolas Plásticas de Polímeros Biodegradáveis**

Segundo Brito et al (2011, p. 127):

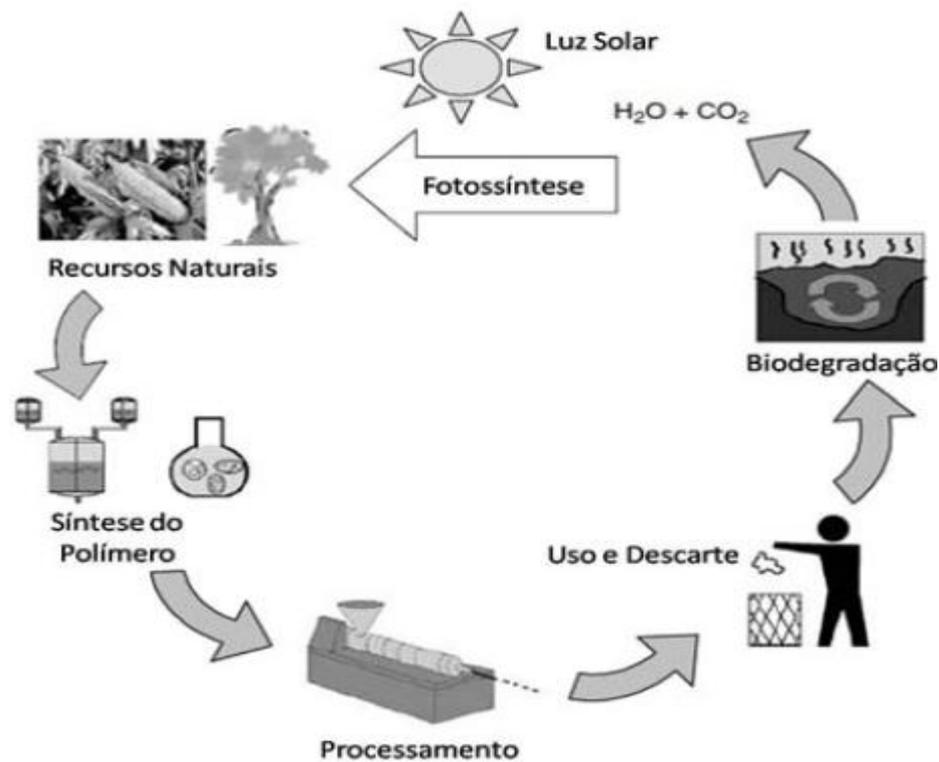
Polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microorganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação.

Os polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes naturais renováveis como milho, batata, celulose, cana-de-açúcar, serem sintetizados por bactérias ou serem derivados de fonte animal como é o caso da quitina, quitosana ou proteínas. Podem também ser provenientes de fontes fósseis, não renováveis como o petróleo (BRITO et al, 2011). A figura 31 ilustra um fluxograma que classifica alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.



**Figura 31 – Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção (In: BRITO et al, 2011, p. 129)**

De acordo com Brito et al (2011), os polímeros biodegradáveis obtidos a partir de fontes renováveis são os que têm despertado maior interesse, em decorrência ao menor impacto ambiental que causa em relação a sua origem, balanço positivo de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e a possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado (figura 32).



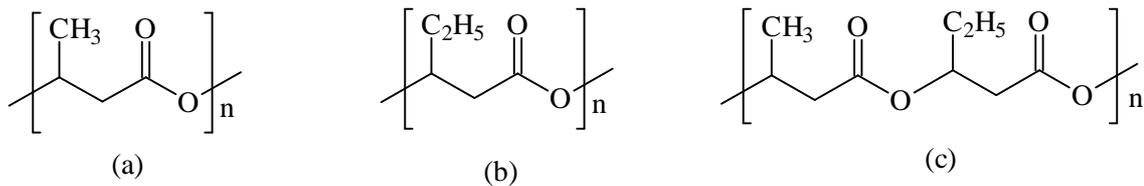
**Figura 32 – Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis (In: BRITO et al, 2011, p. 129)**

Mesmo que os materiais biodegradáveis sejam considerados uma das soluções mais promissoras para o problema das sacolas plásticas, as responsabilidades com relação a estes materiais por parte do produtor, transformador, usuário e consumidor são as mesmas daquelas dos plásticos convencionais. Isto porque as sacolas plásticas biodegradáveis não irão desaparecer imediatamente depois de dispostas no meio ambiente. Sendo assim, seu impacto no ambiente marinho dependerá de quanto tempo as sacolas irão flutuar sobre a água. Estudos indicaram que as sacolas plásticas convencionais e alternativas, como blendas de plástico biodegradável com polietileno, demoram o mesmo intervalo de tempo para afundar no ambiente marinho, ou seja, 6 meses. Isto mostra que mesmo sendo biodegradável, é necessário coleta e local para a disposição final do resíduo e que as responsabilidades do consumidor, produtor e poder público são as mesmas (SANTOS et al, 2012).

### 5.2.1.1 Sacolas de Polímeros Biodegradáveis Microbianos

Os biopolímeros microbianos de maior importância são os poli(hidroxicanoatos) (PHAs), os quais são sintetizados como material de reserva intracelular de carbono e energia, por uma ampla variedade de bactérias, a partir de carboidratos de cana-de-açúcar ou de milho (FRANCHETTI, MARCONATO, 2006; ALVES 2009). Podem ser utilizados, dependendo da composição monomérica, na produção de embalagens, sacolas plásticas, vasos, fraldas, entre outros (ALVES, 2009; TREVISOLLI; SARAN; TELLES, 2011)

Os poli(hidroxicanoatos) mais conhecidos são poli( $\beta$ -hidroxibutirato) (PHB), poli( $\beta$ -hidroxivalerato)(PHV) e poli(hidroxibutirato-co-valerato)(PHB-V) (figura 33), sendo este último conhecido comercialmente como Biopol.



**Figura 33 - Estrutura química dos poli(hidroxicanoatos) (PHAs): a) poli(2-hidroxibutirato); b) poli(2-hidroxivalerato) e, c) poli(2-hidroxibutirato-covalerato) (In:FRANCHETTI; MARCONATO, 2006, p.813)**

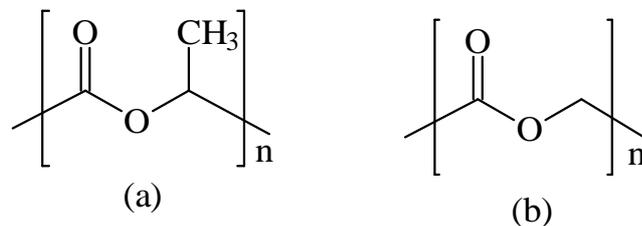
Esse grupo de polímeros exibe uma grande inconstância em suas propriedades, ou seja, de materiais rígidos e quebradiços a plásticos com boas propriedades de impacto ou até elastômeros resistentes, dependendo do tamanho dos grupos alquilas ramificados e da composição do polímeros (FRANCHETTI, MARCONATO, 2006).

Até 90% do peso seco da bactéria pode chegar a ser o composto de grânulos de um termoplástico, e ainda pode ser processado pelos métodos comumente usados pelas indústrias de artefatos plásticos, porém, atualmente os custos envolvidos no processo de produção do polímero ainda não o tornam competitivo no mercado de embalagens descartáveis (DE PAOLI, 2008).

### 5.2.1.2 Sacolas de Polímeros Biodegradáveis Sintéticos

Polímeros sintéticos são considerados biodegradáveis quando os micro-organismos são capazes de utilizá-los como nutrientes e ainda se proliferarem no material. Em sua maioria são ésteres alifáticos biodegradáveis, pela presença de cadeias carbônicas hidrolisáveis. Se a biodegradação acontecer pela ação das enzimas, os sítios ativos das enzimas devem ser ajustados com a cadeia polimérica. Isto acontece devido à flexibilidade das cadeias alifáticas, em contradição aos poliésteres aromáticos (VIANA, 2010; DA CRUZ, 2007).

Dentre os polímeros biodegradáveis sintéticos destacam-se os poliésteres alifáticos como o poli(ácido láctico) PLA e poli(ácido glicólico) PGA (figura 34). Estes polímeros têm recebido muita atenção em pesquisa sobre polímeros biodegradáveis (VIEIRA, 2010; FALCONE, 2004).



**Figura 34 - Estrutura química de: a) poli(ácidolático) (PLA); c) poli(ácido glicólico) (PGA) (In: DA CRUZ,2007, pag.5)**

Na produção desse tipo de polímero quando direcionados a obtenção de embalagens plásticas descartáveis, é de extrema importância que o material biodegradável, seja capaz de passar pelos processos industriais de artefatos plásticos (geralmente extrusão seguida de sopro com formação de balão ou extrusão e sopro) e ainda obter um preço competitivo em relação aos polímeros sintéticos usados comumente na fabricação dessas embalagens. O polímero sintetizado deve ser compatível com os micro-organismos existentes. Como a maioria dos micro-organismos tem a enzima hidrolase, o material deve ser hidrolisável para ser biodegradável (DE PAOLI, 2008).

O PLA é obtido a partir do ácido láctico, o qual existe sob a forma de dois estereoisômeros o D-ácido lácteo e o L-ácido lácteo. A obtenção do ácido lácteo através de processo de fermentação bacteriana de D-glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ), obtida a partir de amido de milho, leva à formação quase exclusiva do L-ácido lácteo. Já a obtenção a partir da rota petroquímica, se produzirá o ácido lácteo opticamente inativo, nas formas L e D. Assim, os PLAs comercialmente disponíveis são [P-(L)-LA] e o [P-(D,L)-LA] (FALCONE, 2004).

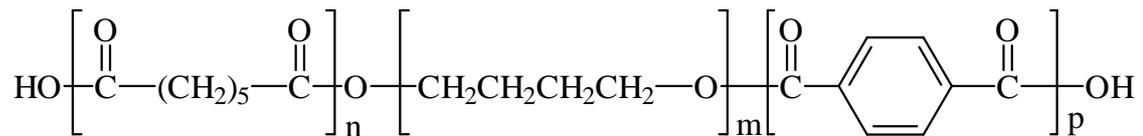
O poli(D,L-lactídeo), polímero racêmico, é totalmente amorfo, com propriedade mecânicas inferiores em relação ao poli(L-lactídeo), um polímero semicristalino (DE PAULA; MANO, 2012).

O PLA é um polímero linear que apresenta baixa elasticidade do fundido se comparado as poliolefinas, fato que pode levar a problemas durante o processamento (em processos de extrusão e extrusão por sopro) (FALCONE 2004).

### 5.3 – SACOLAS PLÁSTICAS DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS OBTIDOS DE FONTES FÓSSEIS

A junção de um co-monômero biodegradável em um copolímero é mais uma alternativa para se obter polímeros biodegradáveis sintéticos. Dessa maneira diversos polímeros biodegradáveis já foram sintetizados e alguns já são produzidos em grande escala (DE PAOLI, 2008).

Um exemplo desse tipo de obtenção é o copolímero produzido a partir da polimerização por condensação usando: ácido tereftálico, 1,4-butanodiol e caprolactama. Este polímero é produzido pela BASF com o nome comercial de Ecoflex® [PBAT – poli(adipato-co-tereftalato de butadieno)] (figura 35) e pode ser processado por extrusão seguida de sopro com formação de balão para a produção de filmes finos e transparentes (DE PAOLI, 2008)



**Figura 35 - Unidades repetitivas do copolímero Ecoflex™, um filme biodegradável produzido comercialmente pela BASF.(PAOLI, 2008, p. 2002).**

Segundo Vieira (2010, p. 5), “algumas características do Ecoflex® se aproximam do polietileno de baixa densidade (PEBD) em função de sua elevada massa molar e de sua estrutura molecular de cadeia longa e ramificada”. Porém, apesar de ser totalmente biodegradável em água e solo, é mais caro e exibe propriedades mecânicas inferiores em comparação com o polietileno (PE) (VIEIRA, 2010).

Como as condições de processamento são muito similares aos do PEBD, para se produzir filmes de Ecoflex® é possível utilizar os mesmos equipamentos de fabricação do polietileno (PE) .

#### 5.4 BLENDA POLIMÉRICAS

Com o intuito de buscar novas alternativas de materiais com propriedades específicas e comercialmente viáveis, o estudo sobre blendas tem despertado grandes interesses. As blendas constituem desta forma, uma maneira de obter novos materiais poliméricos sem ter a necessidade de investir no desenvolvimento de novos monômeros ou em processos de polimerização (DE PAOLI, 2008; PICOLLI, 2011).

Blendas poliméricas são combinações de dois ou mais polímeros que resultam em um novo material. Existem muitos processos para se produzir essas misturas, entre os principais se destacam: materiais poliméricos na forma fluida e quente, método amplamente difundido na indústria ou a dissolução dos componentes de uma blenda em um mesmo solvente que será evaporado posteriormente, técnica bastante usada em experimentos de menor escala (DE PAOLI, 2008; PICOLLI, 2011)

Entre os mecanismos de produção de blendas, o termo-mecânica em extrusora dupla-rosca, é um processo de custo relativamente baixo de se obter novos materiais poliméricos derivados de polímeros já existentes no mercado (DE PAOLI, 2008).

As blendas poliméricas empregando o amido em misturas com polímeros sintéticos e polímeros biodegradáveis, despontam como uma alternativa para reduzir os custos dos polímeros biodegradáveis e aumentar a biodegradabilidade dos polímeros sintéticos (VINHAS, DE ALMEIDA, LIMA, 2007).

#### **5.4.1 - Blendas PHB/amido e PHB-HV/amido**

Vinhas, De Almeida, Lima (2007) avaliaram as propriedades das blendas PHB/amido e PHB-HV/amido antes e após a biodegradação por culturas mistas dos fungos *Talaromyces wortmannii* e *P. chrysosporium*. Com relação ao estudo das propriedades mecânicas e morfológicas do PHB, PHB-HV e de suas blendas com 20% de amido, antes da biodegradação, verificou-se que houve diminuição das propriedades mecânicas dos poliésteres com incorporação com o amido. Apesar disso, a incorporação de amido permitiu um significativo aumento da biodegradabilidade, em decorrência da facilidade desse carboidrato ser consumido como fonte alternativa de carbono pelos fungos. As blendas PHB/amido e PHB-HV/amido surgem então, como uma alternativa para o setor de embalagens, já que o amido oferece um custo acessível ao mercado.

Segundo Falcone (2004), em decorrência das diferenças estruturais entre o amido e os polímeros utilizados nas blendas, observa-se uma pobre adesão entre as partículas do mesmo e a matriz polimérica. De acordo com o mesmo autor, estudos realizados para avaliar a estrutura e as propriedades mecânicas de PHB e PHB-V (com 27% de HV), contendo vários teores de amido de milho granular, ilustram a pobre adesão deste polímero natural com a matriz polimérica. Misturas homogêneas foram obtidas adicionando amido em até 20% para PHB e 40% para PHB-V. Observou-se, entretanto, que esta baixa adesão partícula/matriz pode ser intensificada pelo tratamento superficial do amido, o qual pode ser acetilado ou

esterificado como amido propionato. Desta forma as propriedades do amido podem ser alteradas. O amido acetilado, por exemplo, possui várias vantagens em relação ao amido nativo, tais como: maior hidrofobicidade, melhor retenção das propriedades mecânicas em ambientes aquosos e melhor solubilidade.

#### **5.4.2 – Compostos Poliméricos Ecobras<sup>®</sup>**

O produto comercial Ecobras<sup>®</sup> é um composto termoplástico biodegradável obtido a partir da blenda do poliéster biodegradável fabricado pela BASF (Ecoflex<sup>®</sup>) e amido de milho, um polímero vegetal. Esta mistura na forma de blenda apresenta grande versatilidade, podendo ser empregado em embalagens flexíveis e peças injetadas, como por exemplo: filmes para produção de sacolas plásticas, rótulos, fraldas, saquinhos para mudas, tampas de canetas, filmes para cobrir as plantas com camadas de matéria vegetal (mulch films), tubetes para reflorestamento, entre outros (VIEIRA, 2010).

Estudos indicaram que esta mistura na forma de blenda melhora a processabilidade e a biodegradabilidade de polímeros alifáticos como o Ecoflex<sup>®</sup>, em função do teor e do tipo de amido utilizado. Devido ao seu baixo custo e ao seu bom desempenho em misturas com polímeros sintéticos, o amido vem sendo considerado um polímero atrativo (VIEIRA, 2010).

#### **5.5 – SACOLAS REUTILIZÁVEIS**

Com o objetivo de reduzir ao máximo a utilização de sacolas plásticas, o uso das sacolas reutilizáveis, está sendo estimulado nos consumidores, ganhando assim espaço no mercado. Estabelecimentos comerciais nos quais os consumidores utilizam esse tipo de sacola para acondicionarem seus produtos, reduzem a distribuição de sacolas convencionais, o que resulta em uma diminuição de sacolas descartadas de forma inadequada no meio ambiente (NETO et al, 2011).

Como umas das melhores opções de alternativas sustentáveis em substituição a vários tipos sacolas, as eco-bags, ou sacolas retornáveis, possuem vantagens extremamente relevantes em relação às sacolas de plásticos e as de papel, levando em consideração gastos de energia para sua fabricação e o tempo de vida útil (SANTOS et al, 2012).

Substituintes naturais das sacolas tradicionais, as reutilizáveis possuem um gasto energético significativamente baixo em relação a sacolas descartáveis, pois para sua produção a energia gasta, equivale a 120 KJ, enquanto as sacolas plásticas e de papel gastam 1.047 KJ e 1.344 kJ respectivamente. Além disso, pesquisas realizadas pela ACG e por Nolan ITU abordam que uma sacola reutilizável é capaz de substituir cerca de 125 sacolas plásticas tradicionais, por possuírem uma vida útil elevada, além de reduzir consumos de matéria prima (SANTOS et al, 2012)

Essas sacolas podem ser feitas de algodão, de juta, linho e até de lona, todos tecidos de fontes renováveis, que possuem desvantagens relacionados com a limpeza, uso de água, agentes de limpeza, energia, pesticida e fertilizante utilizados na agroindústria, durante todo seu processo de fabricação industrial. Além disso, a implantação de sistemas de reciclagem dessas sacolas no final de sua vida útil é relativamente difícil. Porém, existe outra opção para produção de sacolas reutilizáveis, as quais são geradas a partir de material reciclável, demonstrando menor impacto ambiental desde que programas de reciclagem sejam incentivados. A maioria das empresas que confeccionam esse tipo de sacolas utiliza-se de material reciclável no seu processo produtivo (SANTOS et. al, 2012 ; ALVES, 2009).

Segundo Santos et al ( 2012, p.229 ) “ para uma redução do impacto ambiental geral, as sacolas que combinam “redução de uso de recursos, longevidade e reciclagem” são as melhores opções”.

## 5.6 – SACOLAS DE PAPEL

O papel existe desde o século XVII, porém naquela época devido à dificuldade de produção desse material e seu preço elevado, seu uso era muito restrito. Sua

fabricação passou a ser viabilizada a partir do ano de 1803, com a produção de papel em bombinha, o que permitia menores preços e maiores quantidades. A primeira máquina que produzia sacos de papel, foi patenteada pelo americano Francis Woole em 1835 (ALVES, 2009).

Margareth Knigth ,em 1870, patenteou uma máquina na qual realizava funções de corte, formas e colagem do fundo desses sacos de forma automática. Outro importante contribuinte para a produção de sacolas de papel foi Chas Stiwell que em 1883, criou uma máquina que fazia os sacos com um fundo plano, permitindo que as mesmas parassem em pé, e ainda apresentava as laterais com uma pequena diferença de altura para que fossem abertas com extrema facilidade, contribuindo assim para que essas assumissem espaço no mercado (ALVES, 2009).

As sacolas de papel, já foram consideradas ambientalmente corretas, quando comparadas com as sacolas plásticas. No entanto, estudos recentes indicam que elas são igualmente ou até mais prejudiciais que as sacolas de plásticos, conceituando gastos de energia e contaminação ambiental durante o seu processo de obtenção, corte de árvores e ainda tempo de degradação quando dispostos em aterros (SANTOS et al, 2012).

As sacolas de papel em seu processo de fabricação consomem 3 vezes mais água, 4 vezes mais energia, produzem 90% mais gases do efeito estufa; 12 vezes mais nitratos e fosfatos, agentes poluidores da água; 80% mais emissões de óxidos de nitrogênio e dióxidos de enxofre; 80% mais resíduos sólidos e quando reciclado o gasto de energia é 98% maior que as sacolas plásticas convencionais ( SANTOS, et. al, 2012; PLASTWEBER, 2013).

A degradação das sacolas de papel ocorre em um tempo maior que as fabricadas com plásticos, além de liberarem durante esse processo gás metano e dióxido de carbono, que auxiliam no aquecimento global, resultando em um maior impacto ambiental (SANTOS, et. al, 2012; PLASTWEBER,2013).

A matéria-prima utilizada para a fabricação dessas sacolas provém das árvores, principais responsáveis pela geração de oxigênio e controle do excesso de carbono, funções importantes para manter a umidade do planeta, reduzindo assim o

aquecimento, além de servir como moradia pra os animais (ALVES, 2009; SANTOS et al, 2012).

De acordo com Santos et al. (2012) comparando sacolas de plástico convencional ou biodegradável, sacolas retornáveis e sacolas de papel, a última apresenta maior emissão de gases do efeito estufa, estimado em 30,2 Kg/ano de CO<sub>2</sub>.

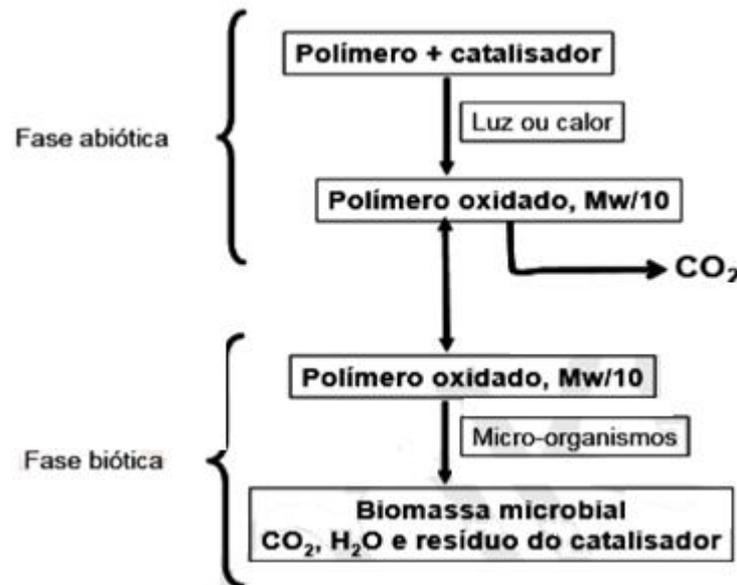
## 5.7 – SACOLAS OXIBIODEGRADÁVEIS

Os plásticos oxi-biodegradáveis, também conhecidos como OBP's, são plásticos convencionais contendo aditivos à base de compostos de metais de transição tais como ferro (Fe), níquel (Ni), manganês (Mn) ou cobalto (Co) (catalisadores), que por meio de luz ultravioleta, calor, umidade, acelera a sua decomposição, através de processos oxidativos, em fragmentos menores. Estes fragmentos ao atingir a massa molecular adequada, podem ser umedecidos por água e serem utilizados como nutrientes para os micro-organismos, como fungos e bactérias (SANTOS et. al, 2012; ALVES,2009; DE PAOLI, 2008).

Esses aditivos contidos nos polímeros oxibiodegradáveis possuem a capacidade, em condições específicas, de acelerar e catalisar a sua degradação oxidativa, obtendo assim um tempo de degradação menor. As poliolefinas, material constituinte das sacolas plásticas, são hidrofóbicas, possuem elevada massa molar e não apresentam nenhum grupo funcional que possa ser facilmente atacado por microorganismos. Estas características é que tornam as mesmas bioinertes. Apesar de serem bioinertes, todas as poliolefinas irão sofrer degradação oxidativa no meio ambiente em uma velocidade que dependerá das condições ambientes. Contudo, mesmo sem antioxidantes, o tempo requerido para que estas matérias tornem-se frágeis devido à sua oxidação, podem ser de meses ou mesmo décadas. Já poliolefinas oxi-biodegradáveis, podem tornar-se frágeis e desintegrar-se em meses ou mesmo em semanas (BRITO et al, 2011).

De acordo com os fabricantes dos aditivos, o método no qual os filmes plásticos oxibiodegradáveis se degradam ocorrem em duas etapas, uma abiótica acelerada pelo

catalisador e uma biótica na presença de micro-organismos, já que os produtos da oxidação podem ser assimilados pelos microorganismos (figura 36) (DE PAOLI, 2008; BRITO et al, 2011).



**Figura 36 – Esquema do mecanismo de degradação induzido pelos catalisadores oxi-bio.( In: BRITO et al, 2011, p.132)**

Segundo Brito et al (2011, p. 132), “ a duração da fase abiótica pode ser controlada usando uma relação adequada de catalisador e aditivos antioxidantes”. Na primeira etapa ocorre a redução da massa molar, a qual é acompanhada da formação dos grupos químicos resultantes do processo oxidativo: ácidos carboxílicos, cetonas, alcoóis, lactonas, etc. Já na segunda etapa, o polímero após sofrer degradação oxidativa significativa tem condições de oferecer suporte ao crescimento de microorganismos. Isto acontece porque a formação dos produtos de oxidação, próximo e na superfície do plástico proporciona meio aquoso ou que pode ser umedecido. Aliado a isso, a redução da massa molar leva à formação terminações de cadeia, pontos estes que muitas enzimas extracelulares geralmente reagem com o substrato (DE PAOLI, 2008; BRITO et al, 2011).

De acordo com De Paoli (2008, p. 205) dados de literatura indicam que:

[...] não há uma conseqüente redução da massa molar quando esses fragmentos pré-degradados são ensaiados com diversas cepas de microorganismos, ou seja, a massa molar permanece constante depois da exposição do polímero degradado aos diferentes tipos de microorganismos por 6 semanas. Há crescimento das colônias de microorganismos na superfície dos corpos de prova, mas a massa molar do polímero permanece praticamente inalterada.

Existe muita controvérsia com relação à biodegradabilidade dos plásticos oxibiodegradáveis, pois pesquisadores afirmam que os mesmos ao se degradarem, não desaparecem da natureza, sofrendo apenas fragmentação, o que pode causar inclusive, riscos ambientais sérios, como a contaminação de lençóis freáticos e plantas (BRITO et al, 2011).

Santos et al (2012) afirmam que os plásticos oxibiodegradáveis não foram projetados para um processo de degradação no fundo de aterros, nem para compostagem e nem para digestão anaeróbica. Foram planejados para degradarem e, em seguida, biodegradarem na presença de oxigênio e também luz solar ou artificial de aproximadamente 40°C, regressando assim ao ciclo biológico do carbono. Eles são especificados para serem completamente bioassimilados pelos microorganismos, no entanto, num período maior que aquele requerido para compostagem, que é de 180 dias, e menor que aquele do lixo plástico descartado na natureza, de muitas décadas (SANTOS et al, 2012; ALVES,2009).

Recomenda-se que as sacolas plásticas oxibiodegradáveis sejam formuladas para durarem no mínimo 18 meses. Isto porque nesse período, elas podem ser recicladas, desde que sejam adicionados agentes estabilizantes que façam a neutralização do efeito do agente pró-degradante presente em sua formulação. No entanto, se as mesmas forem postas nos aterros sanitários a desintegração e a parcial biodegradação só ocorrerá se elas estiverem na superfície ou próxima a ela. Caso contrário, permanecerão inertes, ocupando espaço da mesma maneira que aos plásticos convencionais, sem nenhum aproveitamento do potencial energético do material, devido a ausência de oxigênio nessas condições (SANTOS et al, 2012).

## 6. SACOLAS PLÁSTICAS UM TEMA PARA ENSINO DE POLÍMEROS

Uma das disciplinas ainda considerada pelos alunos do ensino médio, muito difícil e complexa é a química. No entanto, observa-se que o conteúdo programático administrado no ensino de química se baseia em métodos mecanicistas de definições, regras, formulas, nomenclaturas, classificações, evidenciando uma porção de informações, que nem sempre são devidamente abordadas, não deixando assim alternativas aos alunos, a não ser a memorização, excluindo a ideia de estudos de conteúdos relacionados com o cotidiano (BRESSANIN, 2010; VEIGA, QUENENHEMM, CARGENIN, 2013).

Dessa maneira o aluno adquire um desinteresse nas aulas, dificultando ainda mais a sua capacidade de assimilar os conteúdos ensinados pelo professor, o que torna os mesmos e por consequência a sociedade de modo geral, incapazes de compreender muitos eventos e objetos cotidianos, oriundos de fenômenos que envolvem reações químicas. Isso porque a química não é um labirinto de informações que são executadas apenas por químicos especializados em laboratórios com aparelhagem cara e sofisticada. Pelo contrário, ela está efetivamente presente em nosso dia-a-dia (BRESSANIN, 2010; BUENO et. al, 2013).

No ambiente escolar, a química não esta sendo abordada de forma interdisciplinar, tornando a escola responsável por atender a essa demanda dos educadores. Nesse sentido, essa função cabe em sua maioria ao profissional professor que, no desenvolvimento do conhecimento técnico-científico, tem de desenvolver cada vez mais habilidades em seus alunos, o que requer, em muitos casos, um trabalho amplo e contextualizado (VEIGA, QUENENHENN, CARGENIN, 2013).

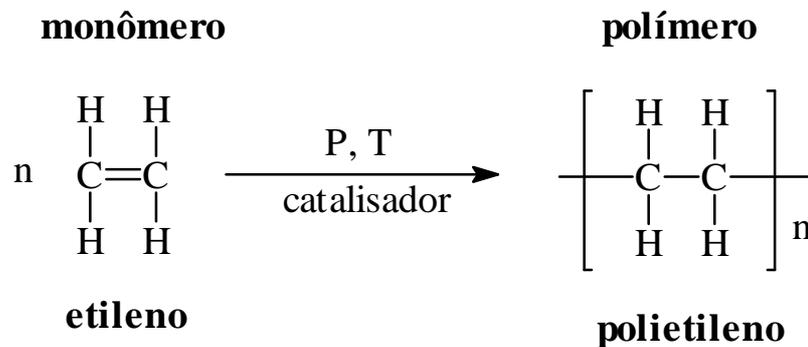
Criar uma ponte entre o conteúdo a ser ensinado e o mundo cotidiano dos alunos, é o maior desafio atribuído nas escolas e aos professores de ensino médio. Porém, é um vínculo necessário que auxilia o aluno a perceber a importância dessa ciência para o avanço científico e tecnológico e sua ocorrência na vida e nas coisas mais simples, como respirar e coar um café. A química é interdisciplinar, com muitos

exemplos cotidianos que possibilita a abertura de um leque de conteúdos que podem ser abordados em sala de aula (VALADARES, 2001).

Segundo, Guimarães, Albuquerque, (2010, p.199), “ao ensinar ciência, no âmbito escolar, deve-se levar em consideração que toda observação é feita a partir de um corpo teórico que orienta a observação”.

Através do tema sacolas plásticas é possível contextualizar conteúdos de caráter social, político, econômico, ambiental e principalmente abordar conteúdos referentes a polímeros.

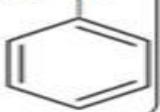
A partir do polietileno, matéria-prima das sacolas plásticas, é possível abordar com os alunos, que o mesmo é um polímero. A partir daí é possível definir polímeros como, “macromoléculas que apresentam unidades estruturais que se repetem chamados monômeros, unidas por ligações covalentes”, e ainda abordar que “monômeros são moléculas menores, que quando se ligam para produção de polímeros ocorrem às chamadas reações de polimerização” (SANTOS, MÓL, 2010). Para exemplificar pode-se apresentar a reação de obtenção do polietileno (figura 37).



**Figura 37-Illustração de uma reação de polimerização. (In: FOGAÇA,2013)**

Após a definição de polímeros, ainda partindo do polietileno e de sacolas plásticas consegue-se discutir com os alunos um dos grupos de polímeros mais usualmente conhecidos, os plásticos, definindo os mesmos como “termo geral dado a materiais macromoleculares que podem ser moldados por ação de calor e/ou pressão” (CANGEMI; DOS SANTOS; NETO, 2005). É possível dizer ainda, que “todo plástico

é um polímero, mas nem todo polímeros é uma plástico”, (SANTOS, MÓL, 2010). Dessa maneira, permite-se abordar as formulas estruturais de muitos polímeros e mostrar a ampla utilização destes na confecção de diversos materiais que são utilizados no cotidiano, (figura 38).

Monômero	Polímero	Aplicações
<b>Etileno (eteno)</b> $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	<b>Polietileno</b> $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	Brinquedos, garrafas plásticas, cortinas, sacolas, canos, fios de isolamento e recipientes. 
<b>Propileno (propeno)</b> $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<b>Polipropileno</b> $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Para-choques, cordas, carpetes, seringas de injeção e painéis de automóveis. 
<b>Estireno</b> $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ 	<b>Poliestireno</b> $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$ 	Isopor, pratos, xícaras, seringas e material de laboratório. 
<b>Cloreto de vinila (cloroetano)</b> $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	<b>PVC (policloreto de vinila)</b> $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Tubulações, discos de vinil, pisos, capas de chuva e mangueiras. 
<b>Tetrafluoretileno</b> $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}=\text{C}- \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	<b>Teflon politetrafluoretileno (PTFE)</b> $\left[ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$	Revestimento antiaderente de panelas, frigideiras, isolante elétrico, canos, válvulas, registros, engrenagens, mancais e gaxetas. 
<b>Acetato de vinila</b> $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$	<b>PVA (poliacetato de vinila)</b> $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}- \\   \quad   \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	Tintas, gomas de mascar e adesivos. 

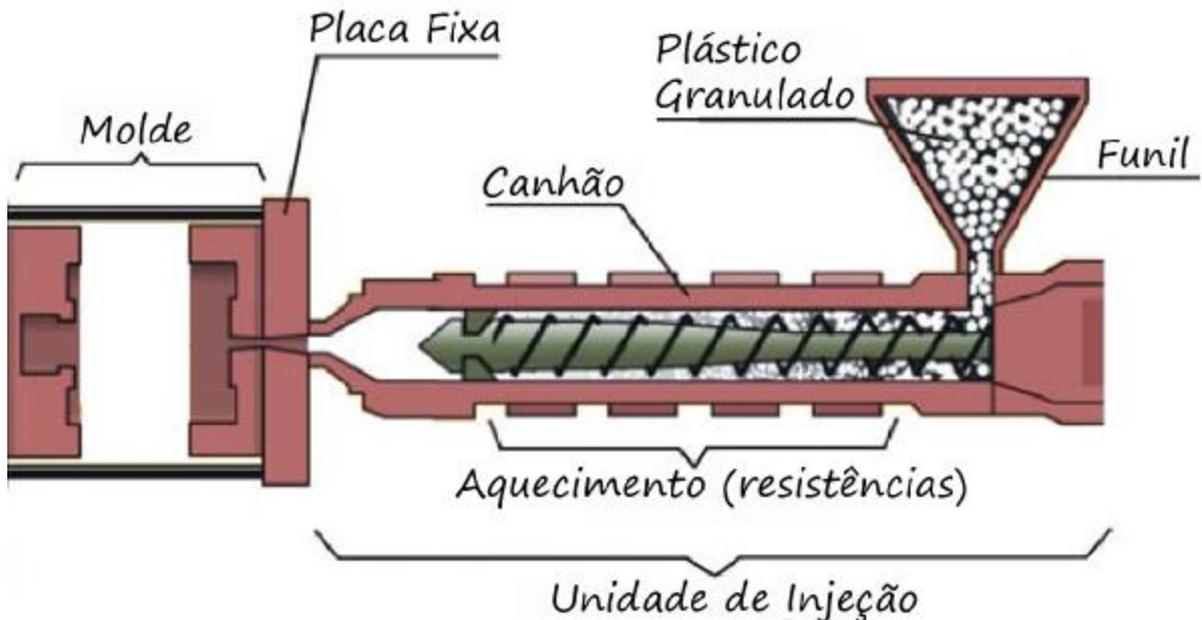
**Figura 38 – Representação da utilização de alguns polímeros. (In: [www.mundoeducacao.com](http://www.mundoeducacao.com), 2013).**

Após a abordagem das estruturas dos plásticos, é possível explorar as funções orgânicas presentes, nos mesmos, levantando uma revisão sobre o assunto. Diante das estruturas dos polímeros também se pode discutir sua propriedades físicas [viscosidade, densidade, resistência mecânica e química, estado de transição vítrea

( $T_g$ ) e temperatura de fusão cristalina], as quais dependem do tipo de interação intermolecular presente na molécula (MANO; MENDES, 2004).

Ainda é possível debater com os alunos o processo de produção industrial pelo qual passam os plásticos, ressaltando que nesse processo os polímeros são utilizados em forma de grânulos que são amolecidos para serem moldados, dependendo do material desejado, por três tipos básicos de mecanismos de produção: extrusão, moldagem por injeção e moldagem por sopro (web.ccead.puc-rio.br, 2013).

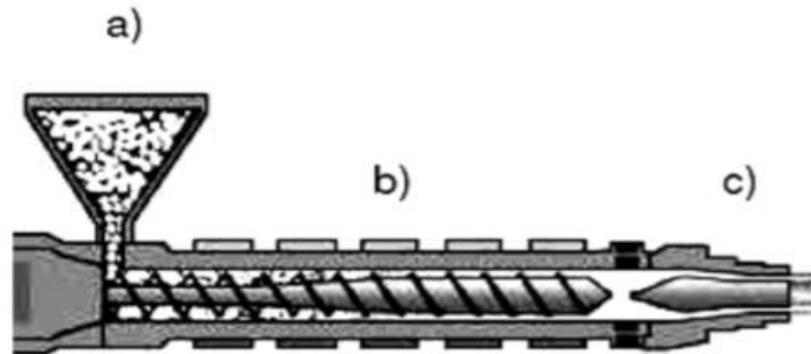
O mecanismo de injeção “é realizado em uma máquina chamada injetora de plástico (figura 39), onde a massa aquecida de polímero é forçada sob pressão para o interior de moldes” (web.ccead.puc-rio.br, 2013) Nesse processo são produzidos, maciços como colheres, canetas, tampas, bacias, caixas, componentes automotivos, calotas, etc.



**Figura 39 - Unidade de injeção (In: [www.repian.com.br](http://www.repian.com.br), 2013)**

Já a extrusão (figura 40) se resume em “compressão da massa fundida de polímeros, de forma contínua ou semicontínua, por perfis vazados”. A partir dela são

produzidos: Sacos plásticos, tubos de PVC e canaleta. Para a produção de frascos e garrafas é utilizado o método de moldagem a sopro em que os objetos são formados pela combinação de molde, pressão e ar injetado (web.ccead.puc-rio.br, 2013)



**Figura 40** - Esquema simplificado de uma extrusora mono-rosca: a) alimentação, b) rosca e canhão, c) cabeçote e matriz (In; DE PAOLI, 2008, p. 19)

Além dos plásticos, com intuito de demonstrar outras aplicações possíveis de polímeros, é importante também conceituar fibras e elastômeros, que possuem características e aplicações diferentes. As fibras são “materiais que podem ser estirados em filamentos. As suas macromoléculas são orientadas de forma a aumentar a sua resistência mecânica” (GERSON, MÓL, 2010). Esse tipo de material tem grande utilização na indústria têxtil (figura 41).



**Figura 41** – Indústria Têxtil. (In: [www.libertyseguros.com.br](http://www.libertyseguros.com.br), 2013)

Já os elastômeros, denominados também de borrachas, são “materiais de grande elasticidade que podem, em condições normais, deformar-se e rapidamente voltar ao seu estado inicial” (GERSON, MÓL, 2010). São largamente empregados em pneus e em solas de sapatos (figura 42).



**Figura 42 – Emprego de Polímeros (a) Pneus (In: [www.bellenzier.com.br](http://www.bellenzier.com.br), 2013); (b) Sola de sapato (In: [www.viladoartesaos.com.br](http://www.viladoartesaos.com.br), 2013)**

É possível abordar também, o tempo de degradação (tabela 3) dos plásticos, salientando como esse processo ocorre, impacto ambiental gerado no meio ambiente, discutir sobre as possíveis medidas que podem ser tomadas para minimizar o acúmulo pelo excesso de descarte indevido, como processo de reciclagem, utilização de sacolas retornáveis e o uso de plásticos biodegradáveis.

<b>Material</b>	<b>Tempo de degradação</b>
<b>Cordas de náilon</b>	30 anos
<b>Embalagens PET</b>	mais de 100 anos
<b>Esponjas</b>	indeterminado
<b>Isopor</b>	indeterminado
<b>Luvas de borracha</b>	indeterminado
<b>Plásticos (embalagens, equipamentos)</b>	até 450 anos
<b>Pneus</b>	indeterminado
<b>Sacos e sacolas plásticas</b>	mais de 100 anos

Tabela 3 – Tempo de degradação de matérias poliméricas (In: [www.alunosonline.com.br](http://www.alunosonline.com.br), 2013).

## 7. CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou os motivos e ações que levam as sacolas plásticas convencionais serem contribuintes para impactos ambientais, bem como levantou dados que podem fundamentar discussões e análises sobre alternativas tecnológicas de substituição de sacolas plásticas de PE. Dentre as várias possibilidades referidas, notou-se que a utilização de polímeros biodegradáveis, ainda não é a solução principal, já que os mesmos ainda possuem um custo elevado e não apresentam, em comparação às poliolefinas convencionais, as mesmas propriedades mecânicas necessárias ao processamento. Uma alternativa para diminuir os custos destes polímeros seria o emprego dos mesmos na forma blendas com amido, um polímero natural, abundante e de baixo custo. Além de diminuir os custos, as blendas apresentam propriedades mecânicas similares aos polímeros convencionais e apresentam maior degradabilidade, principalmente no caso de blendas com polímeros sintéticos. Apesar de não ser biodegradável, o polietileno verde (PE Verde) possui vantagens dentre os biopolímeros por ser produzido 100% de fonte renovável e apresentar características equivalentes ao polietileno convencional, permitindo seu uso em maquinários industriais.

As sacolas oxibiodegradáveis, possuem um tempo de degradação muito menor que as convencionais quando expostas a luz solar ou artificial, porém se forem acondicionadas nos fundos de aterros a desintegração e posterior degradação não ocorrerá, ocupando espaço da mesma forma que os plásticos convencionais. As sacolas de papel se apresentaram como a alternativa mais inviável, visto que seu tempo de degradação é maior que a dos plásticos e o seu processo de produção contribui com o aquecimento global e com o desmatamento, pois sua matéria-prima é a árvore. Já as sacolas retornáveis, quando confeccionadas a partir de um material plástico reciclável demonstraram ser a melhor alternativa de substituição, desde que sejam destinadas à reciclagem mecânica ou à recuperação energética. Portanto, para se obter resultados positivos em termos de sustentabilidade, não basta a utilização de sacolas biodegradáveis, oxibiodegradáveis ou biopolímeros, é

necessário se conciliar a reciclagem, reutilização, o uso das sacolas ecológicas (retornáveis), bem como da destinação adequada de sacolas pós-consumo.

## REFERÊNCIAS

ABICOM. **Polímeros Biodegradáveis e Compostáveis**. Disponível em: <<http://abicomweb.org.br/imagens/biblioteca/pdf>>. Acesso em: 20 jul. 2012.

ALVES, Gilmar. **Uma abordagem sobre as ações e as tecnologias empregadas no uso de sacolas plásticas descartáveis. Estudo de caso: empresa Facedbox - Ecobags**. 2009. 68p. Trabalho de Conclusão de Curso. (Tecnologia em Produção) – Faculdade de Tecnologia da Zona Leste / Centro Paula Souza. São Paulo, 2009.

BANCO DO PLANETA. **Proibição das sacolas descartáveis chega ao fim do mundo**, 2012. Disponível em: <<http://www.comunidadebancodoplaneta.com.br/profiles/blogs/proibicao-das-sacolas-descartaveis-chega-ao-fim-do-mundo>>. Acesso em: 30 agost. 2013.

BATISTA, Adriana de Souza Medeiros. **Estudo dos Efeitos da Radiação Gama na Estrutura do Homopolímero PVDF e seus Copolímeros Fluorados para Aplicação em Dosimetria Gama de Altas Doses e na Preparação de Nanocompósitos com Nanotubos de Carbono e Óxido de Grafeno**. 2012, 195 p. Programa de Pós – Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2012.

BELLENZIER PNEUS. Disponível em: <<http://www.bellenzier.com.br>>. Acesso em: 18 set, 2013.

BORSCHIVER, Suzana; ALMEIDA, Luiz F. M. ; ROITMAN, Tamar. Monitoramento tecnológico e mercadológico de biopolímeros. **Scielo Brasil**. v. 18, nº 3, 2008, p.256- 261.

BRESSANIN, Helton Rodrigo Citá. **Bioplástico a partir do amido**. 2010. 54p. Trabalho de Conclusão de curso. (Química Industrial) – Fundação Educacional do Município de Assis - FEMA / Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA. Assis, 2010.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAUJO, E. M; MELO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista eletrônica de materiais e processos**. v. 6.2, 2011, p. 127-139.

BUENO, Lígia; MOREIA, Kátia de Cássia; SOARES Marília; DANTAS, Denise J.; WIEZZEL, Andréia C. S.; TEXEIRA, Marcos F. S. **O Ensino de Química Por Meio De Atividades Experimentais: A Realidade Do Ensino Nas Escolas.** Presidente Prudente. Disponível em: <<http://www.unesp.br/prograd/ENNEP/Trabalhos%20em%20pdf%20-%20Encontro%20de%20Ensino/T4.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2013.

CANGEMI, José Marcelo; DOS SANTOS, Antônia Marli; NETO, Salvador Claro. Biodegradação: Uma Alternativa para Minimizar os Impactos Decorrentes dos Resíduos Plásticos. **Química Nova na Escola**, nº 22, 2005, p. 17-21.

CARVALHO, Denise D. **Biodegradação de contaminantes ambientais- conceitos, 2013.** Disponível em: <[http://www.eq.ufrj.br/graduacao/aulas/biotecamb\\_denize/modulo2.pdf](http://www.eq.ufrj.br/graduacao/aulas/biotecamb_denize/modulo2.pdf)>. Acesso em: 30 de agost. 2013

COUTINHO Fernanda M. B, MELLO, Ivana L. ,MARIA Luiz C. de Santa. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, nº 1, 2003, p. 1-13.

DA CRUZ, William Urias. **Polímeros Biodegradáveis: uma alternativa para minimizar o impacto ambiental causado pelos polímeros convencionais**, 2007, 27p. Trabalho de conclusão de curso. (química Industrial)-Fundação Educacional do Município de Assis- FEMA.

DE PAOLI, Marco Aurélio. **Degradação e Estabilização de Polímeros**, 2º versão online. Editado por: João Carlos de Andrade, 2008.

DE PAULA, Everton Luiz, MANO, Valdir. Preparação, caracterização e estudos de biodegradação de blendas á base de pdlla e pvp. **Química Nova**. V. XY, nº.00, 2012, p.262-267.

FALCONE, Daniele Maria Bruno. **Influência de incorporação de Poli(acido láctico)-PLA, de pó de madeira e outros aditivos no comportamento físico-mecânico do Poli(hidroxibutirato) PHB.** 2004. 169p. Dissertação. Programa de pós-graduação. Ciências em Engenharia de materiais. Universidade Federal de São Carlos – UFSC.

FARIA, Adriano Uemura de Faria; FRANCHETTI, Sandra Mara Martins. Biodegradação de Filmes de Polipropileno (PP), Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e

Blenda de PP/PHB por Microrganismos das Águas do Rio Atibaia. **Polímeros**, v. 20, nº 2, 2010, p. 141-147.

FERMINO, Danilo Marin. **Estudos das Propriedades Mecânicas Reológicas e térmicas de Nanocompósito de HMSPP ( Polipropileno com alta resistência do fundido) com uma Bentonita Brasileira**. 2011, 113p. Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011

FISH, Adriano Grinaldo. **Modelagem da Cinética de Polimerização em Lama de Eteno**. 2004, 124p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós- Graduação em engenharia química. Departamento de engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. **Polietileno**. Disponível em: <<http://www.alunosonline.com.br/quimica/polietileno.html>>. Acesso em: 15 set, 2013;

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. **Polímeros: Poluição e Lixo**. Disponível em: <<http://www.alunosonline.com.br/quimica/polimeros-poluicao-lixo.html>>. Acesso em: 07 nov., 2013.

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. **Polímeros de Adição**. Disponível em: <<http://www.mundoeducacao.com/quimica/polimeros-adicao.htm>>. Acesso em: 15 set. 2013

FRANHETTI, Sandra Mara Martins, MARCONATO, José Carlos. A Importância das Propriedades Físicas dos Polímeros na Reciclagem. **Química Nova na Escola**, nº 18, novembro, 2003, p.42-44.

FRANHETTI, Sandra Mara Martins, MARCONATO, José Carlos. Polímeros Biodegradáveis- Uma solução Parcial para Diminuir a Quantidade dos Resíduos Plásticos. **Química Nova**, v. 29, nº 4, 2006, p.811-816.

**Guia Didático do Professor**. Disponível em :

<<http://web.ccead.pucrio.br/condigital/video/a%20quimica%20do%20fazer/vestuariosEmbalagens/plasticos/guiaDidatico.pdf>>. Acesso em: 15 set, 2013.

GUIMARÃES, Leonardo Durval Duarte; ALBUQUERQUE, Elaine Cristina Barbosa da Silva de. **Embalagens plásticas num contexto maior**. Disponível em: <[http://www.senept.cefetmg.br/galerias/Anais\\_2010/Artigos/GT1/EMBALAGENS\\_PLASTICAS.pdf](http://www.senept.cefetmg.br/galerias/Anais_2010/Artigos/GT1/EMBALAGENS_PLASTICAS.pdf)>. Acesso em: 30 de agost. 2013.

LASDILAU, Décio Escobar Oliveira. **Polímeros Biodegradáveis**. Disponível em: <<http://bioplastcnews.blogs.pot.com.br/2009/06/polimeros-biodegradavel>>.. Acesso em: 01 de out. 2012.

**LIBERTY SEGUROS**. Disponível em: <<http://www.libertyseguros.com.br/empresas/pequenas-medias-empresas/industria-textil.aspx>>. Acesso em: 18 set, 2013.

LIFE REICLY. **Sacolas Plásticas**. Disponível em: <<http://www.recyclelifeusa.com/sacola-plastica-nao-mais.html>>. Acesso em: 30 agost. 2013.

LONTRA, Beatriz Gondin da Fonseca. **Reciclagem mecânica de polietileno de baixa densidade obtido a partir de sacolas plásticas**. 2011. X, 35p. Projeto de Graduação. (Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.

MACEDO, Ana Luiza. **Desenvolvimento de Látexes Nitrílicos Carboxilados**. 2006. XVII, 110p. Dissertação de Mestrado. (Pós- Graduação em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Rio de Janeiro, 2006.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Cláudio Mendes. **Introdução a Polímeros**, 2ª .ed. São Paulo- SP : Editora Edgard Blucher LTDA, 2004

MARCONATO, José Carlos; FRANCHETTI, Sandra Mara Martins. Polímeros superabsorventes e as fraldas descartáveis: um material alternativo para o ensino de polímeros. **Química Nova na Escola**, nº 15, maio, 2002, p. 42-44.

MARTINS, Anna Paula Carmina. **Preparação e caracterização de biofilmes com aplicações em embalagens de alimentos**. 2010, 15p. Projeto de Conclusão de Curso. Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de Ciências e Matemáticas, Florianópolis, 2010.

MARTINS, Fábio Henrique da Silva. **O Futuro Biodegradável**. 2011. 56p. Trabalho de Conclusão de Curso. (Curso Superior em Tecnologia em Polímeros) – Faculdade de Tecnologia em Sorocaba / Centro Paula Souza.

MC MARRY, John. **Química Orgânica**. 6ª ed., Editora , Thomson. São Paulo, 2005.

NETO, Hermínio Henriques Póvoa; RANGEL, Shayane Azevedo; SOBRINHA, Memorina Aparecida Correa; DELATORRE, Andréia Boechat ; AGUIAR, Cristane de Jesus; RODRIGUES, Priscila Maria. **Sacolas Plásticas: Consumo Inconsciente**. 2011. Perspectiva Online – Ciências Biológicas e da Saúde. Campos dos Goytacazes. Disponível em: <seer.perspectivasonline.com.br>. Acesso em: 17. Set. 2012.

PLASTWEBER, **Sacolas Plásticas x Sacolas de Papel**. Disponível em: <<http://www.plastiweber.com.br/dicas/4/sacolas-plasticas-x-sacolas-de-pape>>. Acesso em: 15 set. 2013.

PICOLLI, Aniele. **Blendas Poliméricas**. Disponível em: <<http://www.trabalhosfeitos.com/ensaios/Blendas-Polim%C3%A9ricas/61522.html>>. Acesso em: 30 de agost. 2013.

REPIAN. **Nomenclatura de Moldes**. Disponível em: <<http://www.repian.com.br/nomenclatura-de-moldes/>>. Acesso em: 18 set.2013.

SAN FELIPE, Isis. Disponível em: <<http://www.pensalab.com.br/Noticias/polimeros-sustentaveis.html>>. Acesso em : 30 de agost. 2013.

SANTOS, Amélia. S. F ; FREIRE, Fernando. H. de O. ; BRENO, L. N. da Costa; MANRICH, Sati. Sacolas Plásticas: Destinações Sustentáveis e Alternativas de Substituição. **Química Nova**, v. 22, nº 3, 2012, p.228 – 237.

SANTOS, Wildson ; MÓL Gerson. **Química Cidadã**, 1ª edição, v. 3, São Paulo. Editora Nova Geração, 2010.

SEBRAE. **Série Perfil de Projetos: Unidade Industrial de Reciclagem e Processamento de Plástico**. Vitória. Disponível em: <[http://bis.sebrae.com.br/GestorRepositorio/ARQUIVOS\\_CHRONUS/bds/bds.nsf/e25bdac76c65a35bb207def7fc3d6997/\\$File/142.pdf](http://bis.sebrae.com.br/GestorRepositorio/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/e25bdac76c65a35bb207def7fc3d6997/$File/142.pdf)>. Acesso em: 26 agost. 2013.

SOLOMONS, T. W. Ghaham; FRYHLE, Craig B. **Química Orgânica**. 10<sup>a</sup>. ed . Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos editora LTDA, 2012.

SPINACÉ, Maria Aparecida da Silva; DE PAOLI, Marco Aurélio. A Tecnologia de Reciclagem dos Polímeros. **Química Nova**, v. 28, nº 1, 2005, p.65-72.

VALADARES, Eduardo de Campos. Propostas de experimentos de baixo custo centradas no aluno e na comunidade. **Química Nova na Escola**, nº 13, maio, 2001, p. 38-40.

VEIGA, Márcia S. Mendes ; QUENENHEMM, Alexandra; CARGENIN, Claudete. **O Ensino de química: algumas reflexões**. Londrina. Disponível em: <<http://www.uel.br/eventos/jornadadidatica/pages/arquivos/O%20ENSINO%20DE%20QUIMICA.pdf>>. Acesso em: 15 de set, 2013.

VIANA, Mauricio Boratto. **Sacolas plásticas: aspectos controversos de seu uso e iniciativas legislativas**. Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados- Centro de documentação e informação – Coordenação e Biblioteca. Disponível em: <[http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/4686/sacolas\\_plasticas\\_boratto.pdf?sequence=1](http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/4686/sacolas_plasticas_boratto.pdf?sequence=1)>. Acesso em: 10 de mai. 2012

VIEIRA, Marília Motomura Gonçalves. **Desenvolvimento de Compostos Poliméricos Biodegradáveis com Carga e Fibras Naturais Vegetais**. 2010, p.162. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia , Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, São Paulo, 2010.

VILA DO ARTESÃO. Disponível em: <<http://www.viladoartesaio.com.br/blog/2010/02/jornal-de-ontem-e-o-sapato-de-hoje/>>. Acesso em: 18 set , 2013.

VINHAS,Glória M., DE ALMEIDA, Yêda M. B. e LIMA, Maria Alice Gomes de Andrade. Estudo das Propriedades e Biodegradabilidade de Blendas de Poliéster/ Amido Submetidas ao ataque microbiano. **Química Nova**, v. 30, nº 7, 2007, p. 1584-1588.