

ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DE POLÍMERO OXIBIODEGRADÁVEL EM CORPO HÍDRICO LÊNITICO COM ALTA CARGA ORGÂNICA

Vanessa de Freitas Cunha Lins, Warlen Librelon de Oliveira, Paulo Sérgio Uliana Júnior, Diego Armando Vieira Thomaz, Raquel Cristina Lima Rodrigues.

* Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG (vlins@deq.ufmg.br).

RESUMO

Populares em supermercados e comércios em geral, as sacolas plásticas simbolizam o exagerado consumo de descartáveis e a agravante geração de resíduos nos centros urbanos. Os grandes estoques do material tornam essencial o estudo da sua decomposição no meio ambiente. Com o presente trabalho, objetivou-se analisar a degradação das sacolas de polímero oxibiodegradável. Durante um período de três anos, amostras foram expostas em um meio degradante, possibilitando o estudo detalhado das transformações em suas cadeias poliméricas pelo método do infravermelho por transformada de Fourier.

A escolha do polietileno oxibiodegradável foi por ser o material mais comercializado e assim apresentar maior geração de resíduos.

O estudo realizado provou ser relevante para indicar o melhor destino a que devem ser enviadas as sacolas oxibiodegradáveis. Concluiu-se que a alocação correta dos resíduos, levando em conta seu mecanismo de degradação, acelera os processos microbianos e físico-químicos, propiciando um menor impacto ambiental.

PALAVRAS-CHAVE: Degradação de polímeros, sacolas plásticas, oxibiodegradável, Infravermelho.

INTRODUÇÃO

As sacolas plásticas começaram a ser fabricadas em larga escala em 1970 e representaram um grande impacto na vida da população mundial. A distribuição gratuita das mesmas em supermercados e no comércio em geral fez das sacolas o principal meio de transporte de pequenos produtos. Recentemente, contudo, os benefícios garantindo praticidade e baixo custo do produto deram lugar a uma preocupação crescente com o impacto ambiental gerado.

Os números são espantosos. Calcula-se que anualmente circulam em todo o mundo entre 500 e 1000 bilhões de sacos plásticos (Ministério do Meio Ambiente, 2012).

Os problemas causados pelo depósito desses resíduos nos meios urbanos são graves. Quando abandonados em vazadouros, geralmente, as sacolas se tornam os principais vetores das enchentes. Nos aterros, elas retardam a decomposição de materiais biodegradáveis ao impedirem a passagem da água, além de dificultarem a compactação de detritos. Com uma degradação que pode variar entre 50 e 500 anos (Inovação Tecnológica, 2012), as sacolas se acumulam com facilidade extraordinária no meio ambiente. Com humor, o saco plástico foi apelidado de “Flor Nacional” pelo Ministro do Ambiente na África do Sul, onde seus depósitos também ganharam proporções preocupantes.

Nos oceanos, a concentração de plásticos descartados inadequadamente aumenta a cada ano. Como resultado do encontro de correntes marítimas, no Pacífico Norte, existe uma massa de lixo chamada de “sopa de plásticos”, que abrange uma área de 680 mil quilômetros quadrados, o equivalente aos territórios de Minas Gerais, Espírito Santo e Rio de Janeiro somados. Nesta massa, de aproximadamente 100 milhões de toneladas, cerca de 90% é composta por plásticos (ARAIA, 2008). No Brasil, a produção de lixo em 2013 foi de 99,6 milhões de toneladas (MACEDO, 2013), ou 273 mil toneladas diárias. Uma vez que destes, cerca de 10% são plásticos (DE MACÊDO, 2006), ou seja, 9,9 milhões de toneladas, a produção em um ano de resíduos plásticos do Brasil não chega a 10% da quantidade de lixo que flutua no Oceano Pacífico.

Muitos países já adotaram severas medidas regulatórias para o uso de sacos plásticos. Em 2002, a Irlanda se tornou o primeiro país a combater seu consumo ao taxar aproximadamente 50 centavos de euro por sacola distribuída. Em países como a Alemanha e Holanda, o consumidor é incentivado a levar sacolas de pano para o mercado, ao passo que as

sacolas plásticas são cobradas à parte. Na Tabela 1 podem ser vistas algumas das medidas adotadas ao redor do mundo para conter o uso do produto.

Tabela 1: Alguns países e cidades que implantaram lei ou ações específicas para inibir utilização de sacolas plásticas (Santos, 2014).

Irlanda	Primeira nação da Europa a cobrar o consumidor por cada sacola distribuída, resultando na arrecadação de 23 mil euros, para serem investidos em projetos ambientais.
Alemanha	Sacolas compostáveis são vendidas ao consumidor, em todos os supermercados, e é habitual o uso das retornáveis ou caixas de papelão.
Dinamarca	Sacolas compostáveis são vendidas ao consumidor, em todos os supermercados, e é habitual o uso das retornáveis ou caixas de papelão.
África do sul	Possui uma lei de 2003, que tornou ilegal o uso de sacos plásticos com menos de trinta micrômetros, como forma de torná-los mais caros e estimular a reutilização.
Japão	Sacolas de polietileno são vendidas e, em algumas cidades, são proibidas de serem utilizadas como sacos de lixo, tornando-se obrigatório a reutilização ou descarte para reciclagem.
Ruanda	Proibiu o uso e distribuição de sacolas plásticas em 2005.
Bangladesh	Enchentes com vítimas causadas pelo excesso de sacos plásticos levaram o governo a proibir a fabricação, venda e posse de polietileno em 2007, implicando pesadas multas e até prisão dos reincidentes. A medida gerou oportunidades de negócio para as crianças de rua, que passaram a ter uma renda vendendo sacos artesanais de papel.
China	Sacolas plásticas são cobradas nos supermercados, sendo proibida a sua distribuição gratuita desde 2008. Antes desta ação cerca de sessenta bilhões de sacos eram consumidos no país.
EUA	São Francisco foi a primeira cidade estadunidense (2007), a proibir as sacolas plásticas nas farmácias e supermercados.

No Brasil, cidades como Belo Horizonte e São Paulo adotaram leis que proibiram a distribuição gratuita dos sacos plásticos em 2011 (G1 Minas Gerais, 2011). Com a nova medida, no entanto, houve suspeita de cartel no fornecimento de sacolas biodegradáveis. Donos de comércio passaram a lucrar exageradamente com a venda, e em defesa ao consumidor as leis foram revogadas (Estadão, 2012).

Nesse trabalho foi realizada a análise do comportamento de sacolas de polietileno oxibiodegradável em um meio degradante por um período de três anos, objetivando determinar as melhores condições de degradação de cada tipo de material. Segundo o Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, não existem estudos conclusivos no Brasil a respeito do processo (Beloni Celso, 2012). Mídias, ONG's e até mesmo o governo utilizam dados estrangeiros que podem não refletir a realidade brasileira devido às diferenças dos meios.

Ao realizar a pesquisa bibliográfica percebeu-se que ainda não existem publicações que compilam os resultados da degradação dessas sacolas para o conjunto tão diversificado de meios nem por um período de tempo tão longo. Isso demonstra o ineditismo e a relevância deste trabalho para estudo da decomposição das sacolas plásticas nas condições ambientais do Brasil.

METODOLOGIA

Para este trabalho foram utilizadas sacolas de polietileno oxibiodegradável, as quais foram envelhecidas em água poluída por um período de três anos. Análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, e fluorescência de raios X foram realizadas, após três anos do início do processo, para verificar o avanço da degradação e para a caracterização do meio utilizado.

A amostra da sacola foi imersa em um vasilhame de vidro de volume 155 mL com água com presença de diversos microrganismos, recolhida na lagoa da Pampulha, no município de Belo Horizonte – MG. A amostra foi encoberta com um tecido poroso para permitir ao máximo que a degradação fosse decorrente das características originais do meio, e não da influência de quaisquer agentes externos que pudessem vir a contaminá-lo. O meio teve a sua água renovada com frequência, devido à sua perda por evaporação. De modo a minimizar-se a propagação de erros, a amostra sempre foi coletada de um mesmo ponto da lagoa (Coordenadas Geográficas: 19° 50' 55" S 43° 58' 27").

Espectroscopia de infravermelho

Neste trabalho, a espectroscopia no infravermelho foi utilizada a fim de se verificar a degradação da sacola plástica ao longo do tempo. Esta análise foi feita a partir da identificação dos grupos funcionais da amostra e a observação da mudança deles com o tempo. Para que os gráficos de infravermelho no FTIR pudessem ser obtidos, utilizou-se o equipamento Bruker – Alpha, [Erro! Fonte de referência não encontrada.](#) Figura 1, e para análise o software OPUS 7.2. A análise selecionada nesse software foi a ATR-DIAMOND. Antes de cada análise o leitor foi limpo com acetona para que fossem eliminadas as raia de outras amostras anteriormente analisadas.



Figura 1: Equipamento Bruker-Alpha para análise de infravermelho. Fonte: Autor do trabalho.

Metodologia de análise dos resultados

Para uma análise quantitativa, foram selecionados intervalos que continham bandas de transmitância de grupos orgânicos característicos dos polímeros da sacola plástica. Dessa maneira, foi possível analisar a variação dessas bandas antes e depois de sua degradação. Os intervalos I, II e III (Tabela 2) compreendem grupos funcionais presentes no polietileno.

Tabela 2: Intervalos estudados.

Intervalo	Número de onda (cm ⁻¹)
I	2750-2975
II	1250-1600
III	900-1250

A área dos picos corresponde à intensidade com que os grupos funcionais presentes nas moléculas transmitem determinadas faixas de infravermelho. Dessa maneira, a área pode ser considerada uma medida indireta da concentração desses grupos nos polímeros constituintes das sacolas. A partir disso, foi possível detectar o aumento ou a diminuição de grupos funcionais e inferir sobre a degradação das sacolas nos diferentes meios estudados.

Para o cálculo das áreas, tomou-se como linha base 100% de transmitância e os intervalos de número de onda presentes na Tabela 2. A representação gráfica do cálculo é encontrada nas Figuras 2 e 3.

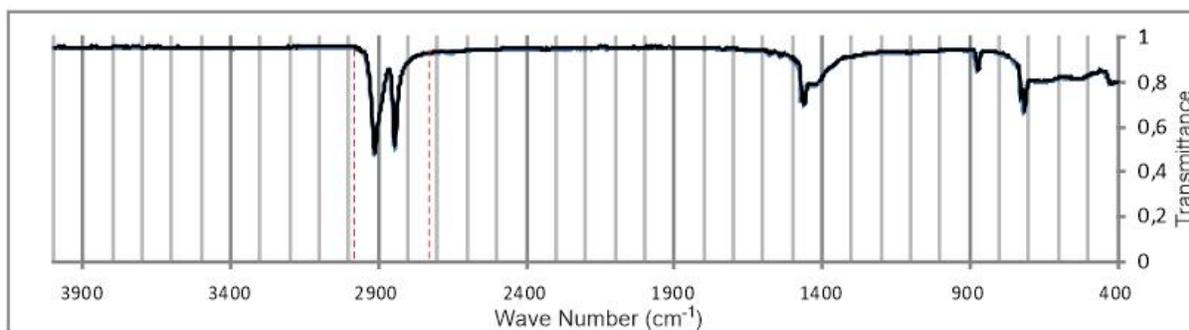


Figura 12: Escolha do primeiro intervalo do número de onda (cm^{-1}) para o polímero oxibiodegradável. Fonte: Autor do trabalho.

As áreas foram obtidas pela regra do trapézio, em que o eixo das abscissas e ordenadas correspondiam ao número de onda e à transmitância, respectivamente.

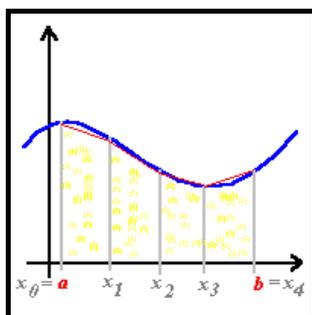


Figura 23: Determinação da área pela regra do trapézio. Fonte: Autor do trabalho.

Dessa maneira, foi possível determinar o percentual da área de cada pico no espectro e verificar sua variação ao longo do tempo. Os cálculos descritos foram realizados em planilha do MS Excel.

Para a análise dos resultados foram criados dois índices: índice de participação (IP) e índice de variação (Var). O primeiro representa a contribuição da área de cada intervalo na área total do espectro. Ele é calculado dividindo-se a área de cada intervalo pela área total do espectro correspondente. O segundo, Var , é a diferença entre o IP do tempo de cada meio e o IP do tempo inicial.

Var de valores negativos correspondem a redução da participação de um determinado grupo funcional da amostra no seu espectro de infravermelho. Já valores positivos, indicam o aumento da participação. Estes índices estão na Tabela 3, na seção seguinte.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados visuais

O resultado visual da amostra da sacola após três anos pode ser observado na Figura 4.



Figura 4: Fotografia feita da amostra após 3 anos exposta a água com alta carga orgânica. Fonte: Autor do trabalho.

Resultados da espectroscopia no infravermelho

A comparação das bandas nos intervalos pré-determinados para a sacola oxibiodegradável pode ser observada nas figuras de 5 a 10, enquanto os valores dos índices IP e Var encontram-se na Tabela 3.

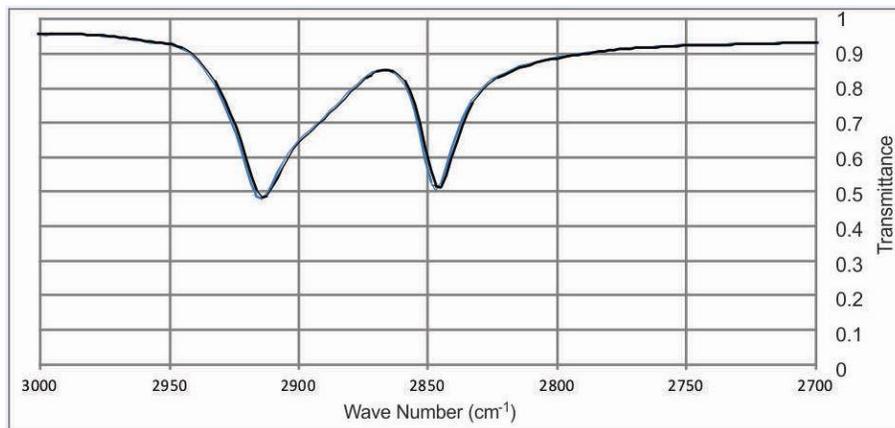


Figura 5: Branco para o intervalo I.

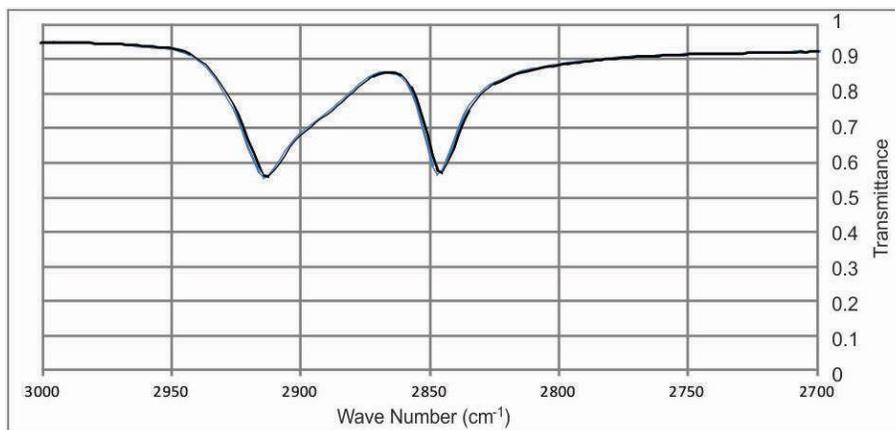


Figura 6: Após período em degradação para intervalo I.

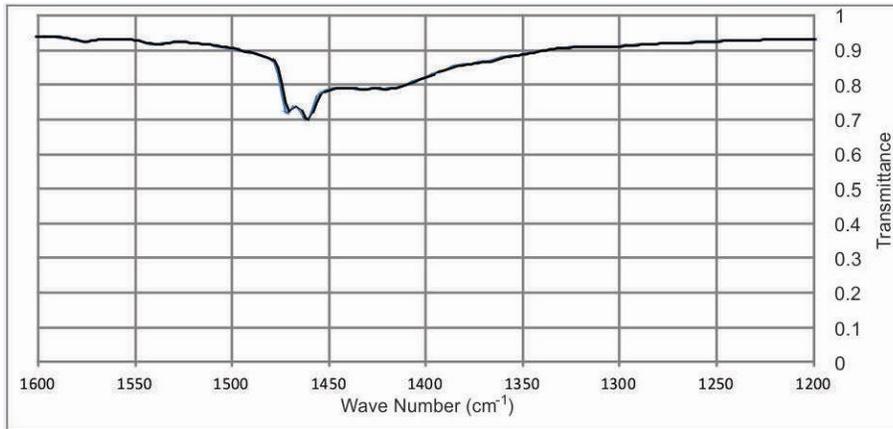


Figura 7: Branco para o intervalo II.

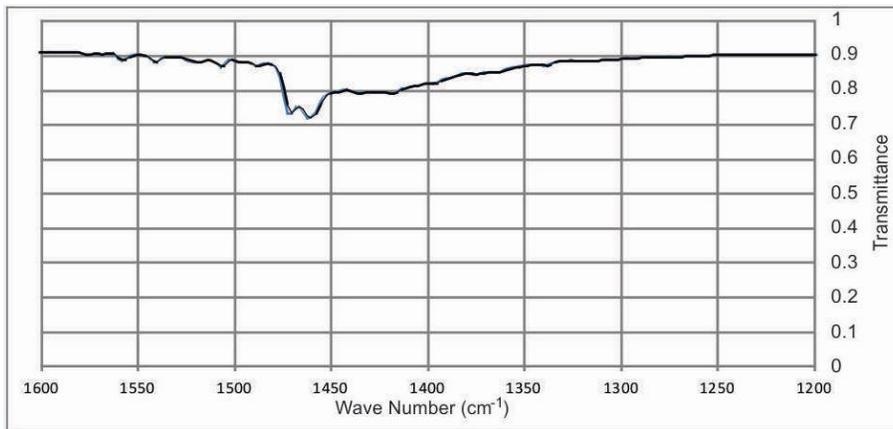


Figura 8: Após período em degradação para intervalo II.

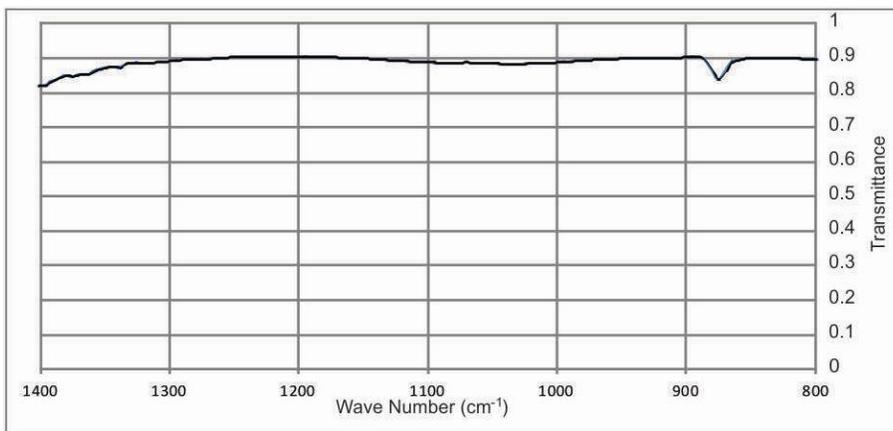


Figura 9: Branco para o intervalo III.

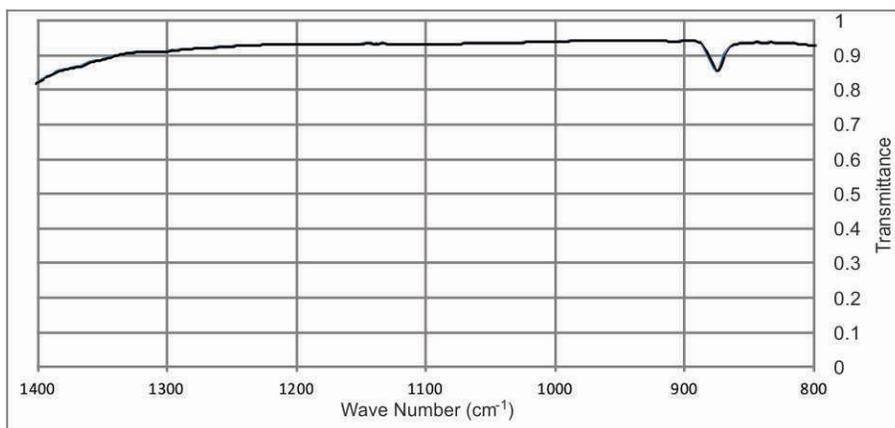


Figura 10: Após período em degradação para intervalo III.

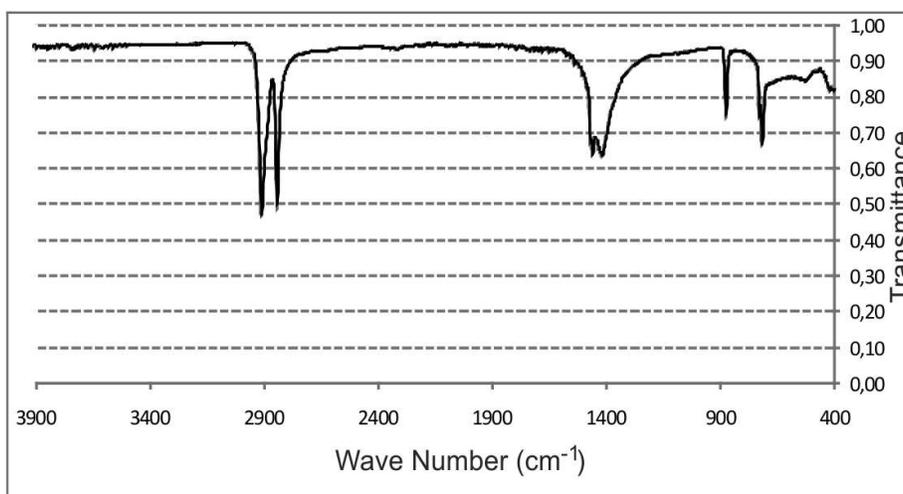


Figura 11: Branco do polímero polietileno de baixa densidade com apresentação completa do intervalo.

Tabela 3: Resultados para a amostra de sacola Oxibiodegradável.

Intervalos	IP	Var
I	11,19%	-3,79%
II	13,33%	-1,25%
III	10,08%	2,46%

A caracterização do meio em relação aos cátions e ânions presentes resultou nos valores apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados da análise de cátions e ânions presentes no meio em que as sacolas plásticas foram deixadas para degradar.

Concentração e incerteza devida à previsão pela curva de calibração (mg/L)					
F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
0.498 ± 0.083	72.598 ± 0.809	ND	0.618 ± 0.441	38.303 ± 0.462	5.644 ± 0.399
Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
0.007 ± 0.209	21.024 ± 0.337	1.968 ± 0.485	5.410 ± 1.414	3.154 ± 0.507	25.882 ± 0.806

*ND = concentração abaixo do nível detectável pelo equipamento

A Tabela 5 apresenta os valores obtidos para condutividade e pH do meio utilizado na degradação, e suas respectivas temperaturas no momento da medição.

Tabela 5: Condutividade e pH do meio.

Condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
560.7 ± 3.2	24.9 ± 0.1	8.47 ± 0.04	24.0

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Modificações visuais

Analisando as amostras das sacolas após o período de degradação estabelecido, observaram-se poucas modificações visuais.

Espectro (Branco do Oxibiodegradável)

Na análise do espectro do branco da sacola oxibiodegradável, percebe-se que os intervalos I e II presentes nesse espectro são os mesmos característicos do branco do polietileno de baixa densidade (figura 11). Isso era esperado já que as sacolas oxibiodegradáveis são constituídas do mesmo polímero, diferindo apenas pela presença de agentes catalisadores da oxidação. Esses agentes são íons metálicos que não formam ligações possíveis de serem detectadas pela espectroscopia do infravermelho.

Comparação dos Espectros Oxibiodegradáveis

Na comparação do espectro branco com os demais espectros da sacola oxibiodegradável, conclui-se que os intervalos I e II sofreram uma alteração mínima nos espectros de -3,79% e -1,25% uma vez que não havia concentração de oxigênio necessária para ação dos agentes oxidantes.

Foi observado o aumento do índice de participação no intervalo III. Essa diferença é atribuída à diferença de oxigênio. O meio utilizado não propiciou uma degradação satisfatória do polímero, a qual se dá principalmente por oxidação. Um dos motivos dessa baixa oxidação é a pequena disponibilidade de oxigênio no meio em que a sacola foi inserida.

CONCLUSÕES

Após três anos, a amostra de sacola não apresentou modificações significativas na sua estrutura química, tendo em vista a comparação dos espectros obtidos antes e após três anos do início de experimento. Bem como nos espectros, também não foram observadas modificações visuais.

Esses resultados demonstram, então, que a degradação das sacolas plásticas foi pouco expressiva durante esse período. As sacolas oxibiodegradáveis são degradadas principalmente por oxidação e possuem agentes catalisadores responsáveis por acelerar esse processo. Contudo, após três anos esse tipo de sacola não apresentou a degradação esperada, tendo em vista a sua vida útil estipulada pelo fabricante em 18 meses.

Esse aspecto do estudo é muito relevante, pois contribui decisivamente na escolha dos melhores destinos para este tipo de sacola, visando uma degradação mais acelerada e, conseqüentemente, trazendo benefícios ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACCINELLI, C; Saccà, M. L.; Mencarelli, M.; Vicari, A. **Deterioration of bioplastic carrier bags in the environment and assessment of a new recycling alternative**. Elsevier.Chemosphere. Volume 89, Issue 2, Setembro 2012, Páginas 136–143. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565351200639X>>. Acesso em 12 outubro 2014.



2. ALISKE, M. A.; **Medidas de Espectroscopia no Infravermelho Médio para Determinação do Teor de Biodiesel em Óleo Diesel.** Curitiba, 2010. Disponível em: <<http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/177.pdf>>. Acesso em 01 de dezembro de 2014.
3. APACHE. **O Processo.** Disponível em: <http://www.apacheembalagens.com.br/crbst_7.html>. Acesso em 10 outubro 2014.
4. APHA, AWWA, WEF; **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 22th ed., American Public Health Association: Washington, 2012.
5. ARAIA, Eduardo. **Mar de lixo: uma enorme área do Pacífico está tomada por cerca de 100 milhões de toneladas de lixo.** Revista Planeta. Edição 427. Abril, 2008. Disponível em: <<http://revistaplaneta.terra.com.br/secao/meio-ambiente/mar-de-lixo>>. Acesso em 16 de novembro de 2014.
6. ASTM D 6954-04 **“Exposing & Testing Plastics that Degrade in the Environment by Combination of Oxidation & Biodegradation”.**
7. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Saco e um saco.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/saco-e-um-saco/saiba-mais>>. Acesso em 20 outubro 2014.
8. CELSO, B. **Brasil desenvolve estudo sobre o tempo de decomposição de sacola plástica.** Disponível em: <<http://www.webradioagua.org/index.php/blog/item/888-o-conte%C3%BAdo-do-ecodesenvolvimentoorg-est%C3%A1-sob-licen%C3%A7a-creative-commons-para-o-uso-dessas-informa%C3%A7%C3%B5es-%C3%A9-preciso-cita>>. Acesso em 11 outubro 2014.
9. COUTINHO, Fernand; MELLO, Ivana; SANTA MARIA, Luiz. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações** (13th ed.). Brasil: Polímeros: Ciência e Tecnologia.
10. DA COSTA KCF, DURRANT LR. **Estudo da degradação de polímeros sintéticos de importância industrial por linhagens fúngicas.** Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos, referente ao programa de mestrado em Ciência de Alimentos. Departamento de Ciência de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, 2001.
11. DE MACÊDO, Jorge Antônio Barros. **Introdução à Química Ambiental: Química & Meio Ambiente & Sociedade.** 2ª ed. Juiz de Fora – MG. CRQ-MG. 2006. 213p.
12. GREIZERSTEIN, H. B.; SYRACUSE, J. A.; KOSTINIAC, P. J. **Degradation of starch modified polyethylene bags in a compost field study.** Elsevier. Polymer Degradation and Stability. Volume 39, Issue 2, 1993, Pages 251–259. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141391093901020>>. Acesso em 12 outubro 2014.
13. INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. **Quanto tempo uma sacola de supermercado leva para se decompor?** Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=tempo-decomposicao-sacola-plasticas-supermercado#.VDmD5_l4on4>. Acesso em 13 outubro 2014.
14. LUZ, J. M. (2013). **Degradation of Oxo-Biodegradable Plastic by Pleurotus ostreatus.** Viçosa, Brasil: Plos One.
15. JENKINS, R.; GOULD; R.W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray Spectrometry.** 2. Ed. New York: Marcel Dekker, 1995