

PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA RECICLAGEM DE MATERIAIS PLÁSTICOS COMO ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL AO SETOR PRODUTIVO

PHYSICAL-CHEMICAL PROCESSES FOR RECYCLING PLASTIC MATERIALS AS A SUSTAINABLE ALTERNATIVE FOR THE PRODUCTION SECTOR

*Roberto Xavier de Almeida, Professor de Química, CESO, Unifeso, robertoalmeida@ceso.edu.br,
Luiza Miranda Pernambuco, Professora de Química, CESO, Unifeso, luizamiranda2@gmail.com,
Lucas Resende Andrade Cunha, Técnico de Laboratório, Unifeso, lucascunhas@unifeso.edu.br,
Andrea Luzia Ferreira de Souza, Professora, IQ-UFRJ, andrealuzia@gmail.com,
Paula Rebello Machado, Estudante do Ensino Médio, CESO, paularebello10@gmail.com,
Mariana Maia Pinheiro, Estudante do Ensino Médio, CESO, mariana.maiapinheiro06@gmail.com,
Maria Clara Nunes Tameirão, Estudante do Ensino Médio, CESO, mariaclaratameirao7@gmail.com,
Ângelo Soares Olivar, Estudante do Ensino Médio, CESO, angelo.goncalves.olivar@gmail.com.*

RESUMO

A realidade econômica global está intrinsecamente ligada à exploração do petróleo, um recurso finito, a partir do qual são obtidos materiais plásticos, que em última análise serão igualmente finitos. Paralelamente o volume imenso de polímeros sintéticos produzidos anualmente a nível global ultrapassa valores de 400 milhões de toneladas, com mais de 40% destinados a embalagens de uso único e não alcança nem 10% em valores de plásticos reciclados. No Brasil o aspecto é ainda pior, dos cerca de 11 milhões de toneladas de plásticos gerados, pouco mais de 1% é reciclado. Num mundo acostumado ao modo de produção e consumo intimamente ligado ao plástico, substituí-lo não parece uma solução a curto prazo, então o desenvolvimento de métodos de reciclagem mais eficientes e a criação de processos de degradação para o estabelecimento de possíveis ciclos biogeoquímicos poderiam valorizar aspectos econômicos e diminuir drasticamente os desdobramentos negativos da eliminação de resíduos plásticos sobre o ambiente. Este trabalho explora aspectos físicos e químicos isolados e combinados para otimização de métodos de reciclagem e degradação, e discute possibilidades de biodegradação e fotodecomposição como perspectivas num cenário alarmante do contexto socioeconômico e ambiental que pode ser futuramente conhecido como a era do plástico.

Palavras-chave: Plásticos; Reciclagem; Sustentabilidade.

ABSTRACT

The global economic reality is intrinsically linked to the exploitation of oil, a finite resource, from which plastic materials are obtained, which ultimately will also be finite. Simultaneously, the immense volume of synthetic polymers produced each year globally exceeds 400 million tons, with more than 40% destined for single-use packaging and less than 10% being recycled. In Brazil, the situation is even worse: of the approximately 11 million tons of plastic generated, little more than 1% is recycled. In a world accustomed to a mode of production and consumption intimately linked to plastic, replacing it does not seem like a short-term solution. Therefore, the development

of more efficient recycling methods and the creation of degradation processes to establish possible biogeochemical cycles could enhance economic aspects and drastically reduce the negative impacts of plastic waste disposal on the environment. This work explores isolated and combined physical and chemical aspects for optimizing recycling and degradation methods and discusses the possibilities of biodegradation and photodecomposition as perspectives in an alarming socioeconomic and environmental context that may be known in the future as the plastic age.

Keywords: Plastics; Recycling; Sustainability.

INTRODUÇÃO

Períodos históricos são muitas vezes relacionados a tecnologias elaboradas com base em materiais relevantes, como foram denominadas a idade da pedra e a idade do bronze. Em um âmbito mais atual, especialmente sob aspectos econômicos houve o metalismo e na então jovem democracia brasileira a “República do Café com Leite”.

O período corrente eventualmente poderá ser conhecido como a era do plástico, uma vez que desde sua criação no século XIX até os dias atuais este material tem se colocado intrínseco ao modo de produção, consumo e estilo de vida contemporâneo e globalizado.

É após a 1ª Guerra Mundial e até o final da 2ª que se iniciou o período conhecido como a era de ouro do plástico, consolidando seu significativo lugar nos mais diversos setores produtivos, inclusive com grande destaque às relevantes crises do petróleo até a criação da OPEP na década de 1970 pelo EUA, que inclusive passa a utilizar este recurso mineral como base para a economia global.

Uma vez que o petróleo se apresenta como recurso finito, é inerente compreender que a produção global de plásticos siga o mesmo caminho, desde que não haja alternativas consolidadas. Estes próprios famigerados plásticos consistem em polímeros sintéticos baseados em carbono com propriedades físico-químicas que lhes conferem a capacidade de serem moldados, ou seja, possuem plasticidade e daí vem seu nome.

Estes materiais são tão relevantes que em 2024 houve o consumo de mais de 500 milhões de toneladas, sendo que destes, cerca de 80% simplesmente se tornam resíduos poluentes ao redor do globo, o que registra a ideia dos descartáveis, mas que vêm a cada dia figurando como um problema mais relevante, uma vez que acabam sendo introduzidos nas teias alimentares, que se dá pela grande semelhança visual a alimentos animais como as algas. Além disso, pedaços grandes de plásticos vão se fragmentando e constituindo uma classe denominada como microplásticos, sendo aqueles cujo diâmetro não supera os 5 mm.

Atualmente, os microplásticos estão significativamente presentes na natureza, em especial nos mares e oceanos, que são os mais frequentes destinos para diversos resíduos. Neste sentido, é estimado que até 2050 a quantidade de plásticos nos oceanos venha a superar a quantidade de peixes, desde que não haja mudanças na forma de produção e consumo da humanidade. Essas previsões são frequentemente baseadas em imagens de infravermelho realizadas por satélites que identificam regiões imensas de plásticos nos oceanos, que além de pequenas ilhas de materiais grandes e médios flutuantes presentes em zonas de convergência de correntes marítimas, mas especialmente no oceano Índico próximo à Indonésia, bem como regiões distantes no oceano pacífico, como o ponto Nemo, que já apresentam áreas maiores que o território da França, ou do estado de Minas Gerais em termos de microplásticos poluentes e não necessariamente visíveis a olho nu. Em 2023 foram estimados 170 trilhões de partículas plásticas nos mares e oceanos.

No Brasil, houve desde 2018 a criação de políticas públicas proibindo a produção de canudos plásticos, baseado na grande comoção verificada pela morte de muitas tartarugas marinhas que

ingeriam este tipo de insumo ao confundi-los com algas e cnidários. Embora seja necessário começar por pequenas ações, esta decisão representa algo consideravelmente pouco efetivo, uma vez que o Brasil elimina mais de 11 milhões de toneladas de resíduos plásticos por ano, estando na 4ª colocação mundial neste quesito. Ainda assim o Brasil recicla menos de 1,5 % do plástico que produz, enquanto a média de reciclagem global é em torno de 10%. Este cenário poderia – e deveria – ser diferente, pois o Brasil, há quase duas décadas, recicla mais de 95% de todo alumínio utilizado (*e. g.*), mas não há grande interesse na reciclagem de plásticos, uma vez que com as atuais tecnologias é algo oneroso sendo incomparável a competição econômica diante da produção de novos plásticos, que inclusive mantém aquecido o mercado petroquímico, o que agrava o cenário de impactos ambientais.

Plásticos tem elevadíssimos tempos de meia-vida, ou seja, podem perdurar por dezenas de séculos sem sofrer degradação na natureza, apenas sendo diminuídos e elevando os novos índices de microplásticos que vêm estabelecendo um volume tão importante que alguns autores consideram o surgimento de um novo compartimento terrestre: a “plastisfera”, completando os demais conhecidos: atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera. Os teores plásticos não mudariam por incontáveis décadas ainda que a produção mundial de plástico cessasse permanentemente. É mesmo possível considerar que o primeiro plástico produzido esteja entre nós, pois os tempos de permanência destes produtos na natureza são apenas estimados, uma vez que na realidade não há ciclo biogeoquímico para estes produtos caracteristicamente sintéticos, ou seja, não é consumido nem transformado em nada mais.

Uma vez que o *modus operandi* econômico mantém ativa a utilização de plásticos nos mais diversos setores, e que sua substituição não aparenta ser um aspecto considerável a curto prazo a elaboração de metodologias que possam efetivamente reaproveitar rejeitos plásticos de modo circular, ou ainda a possibilidade de se estabelecerem modos de degradação eficientes e que insira resíduos desta natureza ao ambiente de modo amigável e degradável são aspectos muito relevantes e que devem ser considerados.

Entretanto, para que políticas e práticas no sentido da reciclagem de materiais plásticos efetivamente funcionem, é muito importante o aspecto da conscientização social, com investimento de recursos para pesquisas na área e aplicação de boas práticas partindo desde a coleta seletiva. Ainda assim, tendo a perspectiva de uma lenta alteração deste cenário de consumo, seria relevante identificar meios eficazes de degradação e reaproveitamento que para serem aplicados devem partir da classificação das substâncias alvo, compreendendo seus aspectos físico-químicos. Assim, cada material teria uma abordagem específica a ser considerada.

Certos tipos de plásticos podem ser novamente modelados a partir de seu aquecimento, sendo classificados como termoplásticos e esta seria uma abordagem com um maior caráter físico do que químico, sendo possível pela fusão cristalina ou semicristalina observada pela distribuição molecular. Outros plásticos podem não apresentar esta sensibilidade térmica, sendo denominados termorrígidos. E outras metodologias poderiam ser exploradas, como a solubilização seguida e evaporação do solvente, um aspecto físico-químico de reciclagem, suas transformações via hidrólise e craqueamento, muitas vezes associada a elevadas temperaturas, caracterizando uma pirólise.

Desta forma foram ilustradas formas diversas de se realizar a reciclagem de materiais, mas seria ainda relevante considerar a fotodegradação de polímeros associada a processos de oxidação que venham a transformar a natureza pouco reativa dos plásticos e torna-los mais sensíveis à assimilação biológica de decompositores, algo que vem mais recentemente sendo discutido após a descoberta de certos fungos e bactérias capazes de consumir plásticos, biotransformando-os em recursos metabólicos e eliminando-os como metabólitos que sejam reintroduzidos nos ciclos naturais do carbono, oxigênio e nitrogênio.

O trabalho vislumbra aspectos ambientais e socioeconômicos que podem trazer impactos relevantes nos aspectos de reciclagem, considerando a lenta transição energética e de recursos naturais

frequentemente observada ao longo dos séculos, representando uma alternativa interessante para soluções a curto prazo dos impactos gerados pela eliminação de resíduos plásticos.

JUSTIFICATIVA

Plásticos são materiais fundamentais para o modo de produção e consumo de diversos setores produtivos e a facilidade de sua obtenção com os moldes estabelecidos tendem a dificultar a entrada de novas abordagens e materiais.

Deste modo, visando uma solução mais rápida e eficiente que possa amenizar ou resolver os impactos ambientais gerados pela extração e beneficiamento do petróleo, que além de tudo eleva os níveis de CO₂ livres na atmosfera, este trabalho discute possibilidades do reaproveitamento dos plásticos já criados e sua aplicação como nova matéria-prima para a obtenção de novos plásticos.

Além disso, o trabalho discute a possibilidade de serem estabelecidos meios de facilitar a implementação de processos físico-químicos e biológicos para a introdução de ciclos biogeoquímicos que venham a reintroduzir os plásticos como materiais passíveis de biodegradação e que sejam adequadamente consumidos e assimilados por organismos vivos sem causar mortandades, desde sua ingestão direta, até a bioacumulação e processos de biomagnificação, em especial a respeito dos microplásticos, que embora não sejam claros os prejuízos diretos para o metabolismo dos seres vivos, já vêm sendo identificadas em sementes e células reprodutoras, além de serem em princípio relacionados a distúrbios neurológicos em seres humanos.

Esta assimilação dos microplásticos pelos tecidos nervoso e adiposo se dá na medida em que são compostos por moléculas de caráter hidrofóbico, tal qual os plásticos genericamente, guardando propriedades apolares.

Neste sentido, uma última problemática é que os microplásticos por terem essas características se tornam adsorventes de outros produtos químicos potencialmente tóxicos, como óleos diversos e fármacos, por serem igualmente estruturas baseadas em carbono.

Assim, uma vez que o modo produtivo tende a ser mantido e que o consumo de plásticos, embora devesse, não tende a diminuir, uma solução é estabelecer métodos de reciclagem e degradação conforme serão expostos adiante.

OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo geral é aplicar métodos físicos, químicos e biológicos, isolados e combinados, para estabelecer meios de reciclagem de materiais plásticos, bem como identificar formas de degradação amenizando impactos ambientais cada vez mais importantes, relativos aos plásticos. Enquanto os objetivos específicos são:

- Consultar referências para eleger métodos de reciclagem de plásticos estabelecidas.
- Estabelecer aspectos de identificação e classificação de polímeros.
- Aplicar método de fusão cristalina/semicristalina sobre materiais termoplásticos.
- Aplicar métodos de solubilização seguida de evaporação para remodelagem de plásticos.
- Aplicar métodos de hidrólise alcalina sobre polímeros de condensação obtendo reagentes.
- Identificar métodos de transformação diversos como oxidações, fotólise e biodegradação.
- Considerar a oxidação máxima de plásticos por combustões acopladas a fixação de CO₂.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Reciclagem de plásticos tende a diminuir a denominada pegada de carbono desde a exploração de petróleo para a obtenção de produtos beneficiados, diminuindo *a priori* as etapas e as quantidades de produtos e processos químicos implementados na obtenção de novos plásticos.

Entretanto estes processos por si só não tendem a ser perfeitamente eficientes, havendo perda de material a cada novo ciclo, além de muitos processos estabelecidos serem limitados pela baixa tolerância a resíduos contaminantes e a viabilidade é onerada pela necessidade de lavagens que usualmente exploram grandes volumes de água ou outros meios de limpeza do que será reciclado.

Métodos de reciclagem ou decomposição frequentemente incluem pirólise, ou seja, quebras geradas por aquecimentos entre 300°C e 900°C sem oxigênio, gasificação que seria alcançar a evaporação e mais uma vez a decomposição térmica em gases de seus elementos constituintes, gerando gás hidrogênio, vapor de água e óxidos de carbono.

Outros métodos frequentes seriam a solvatação e a solvólise, com ênfase às hidrólises ácida e alcalina para produtos poliméricos funcionalizados com oxigênio e nitrogênio. Mas tanto estes como os métodos de aquecimento tendem a ser muito dispendiosos, o que inviabilizaria a aplicação.

A biodegradação surgiria como um aspecto mais recente, visando diminuir os gastos a respeito do reaproveitamento ou simples decomposição do material, mas frequentemente necessitam de ajustes de parâmetros como temperatura, pressão e umidade para que venham a se tornar sensíveis a organismos vivos específicos. Neste caso o ideal seria a identificação de enzimas ou organismos decompositores capazes de promover a biotransformação, que seria uma metabolização, explorando baixíssimas energias de ativação por se tratar de métodos biologicamente catalíticos.

Mais atualmente tem sido consideradas combinações de diferentes técnicas visando otimizar a possível reciclagem e amenizar os possíveis impactos da eliminação direta de resíduos plásticos no meio-ambiente, especialmente sobre plásticos mais complexos como copolímeros.

Apesar de tudo, estimativamente estas abordagens não se mostram como uma solução permanente nem definitiva, mas solucionariam certas questões a curto prazo. A longo prazo seria ideal a substituição de plásticos convencionais por outros com propriedades mais toleráveis como é o caso dos bioplásticos.

METODOLOGIA

A depender da natureza do material plástico a ser reciclado ou biodegradado, haverá um ou outro método a serem mais bem implementados para o fim desejado, de todo modo serão elencadas as principais abordagens a serem consideradas neste projeto.

Processo físico: Temperatura de Fusão

Em se tratando de plásticos com caráter cristalino ou semicristalino uma alternativa viável é a utilização de processos de aquecimento para a fundição do material, mantendo o sistema com o mínimo contato ao oxigênio do ar para evitar processos de combustão.

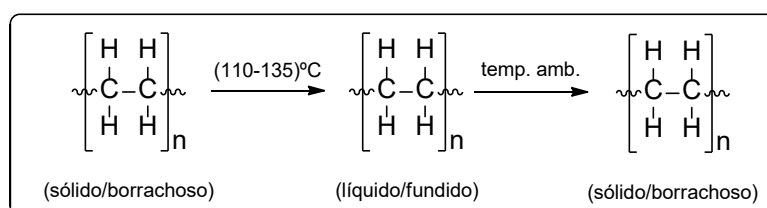
Assim algumas espécies poderão ser submetidas ao derretimento e subsequente modelagem em forma adequada, como é o caso do polietileno (PE), cuja temperatura de fusão pode estar entre 110°C e 135°C, a depender da densidade do polímero de PE em questão.

Neste sentido pode haver um comportamento interferente que não pode ser desprezado, denominado “Transição vítrea”, que pode ser compreendido como uma modificação conformacional ou

estrutural que leva o polímero de um estado vítreo, propriamente de aspecto sólido, para um estado borrachoso, ainda que não tenha se fundido.

No caso do polietileno, por exemplo, temperaturas entre -100°C e -70°C já são suficientes para tal comportamento, ou seja, à temperatura ambiente já se encontra em aspecto mais maleável e moldável. Outros polímeros poderão apresentar tal característica em temperaturas mais elevadas e cada caso será estudado particularmente. A **figura 1** ilustra o processo.

Figura 1. Mudança de estado físico pelo processo de fusão do polímero, sem alteração na composição química.



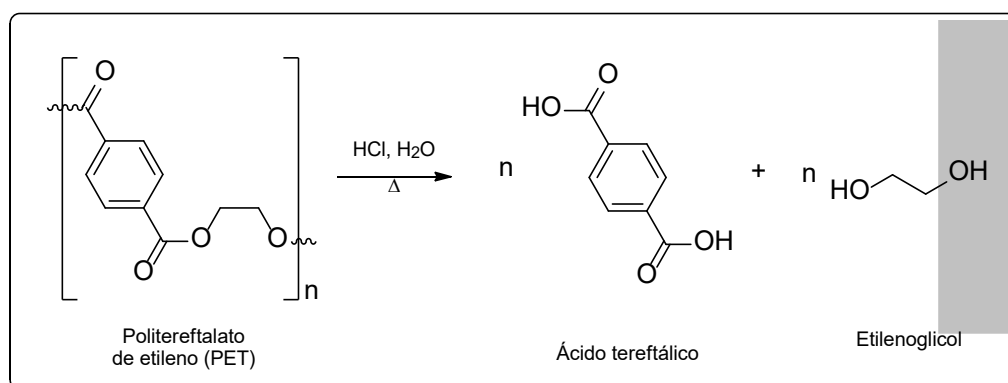
Fonte: Autoria própria

Processo químico: Hidrólise e craqueamento

Uma alternativa que explora o aspecto da transformação química do plástico, ou seja, com modificação na composição, é a separação dos monômeros que constituem tal polímero. Neste sentido cabe o estudo para avaliação da natureza do polímero a ser trabalhado, podendo ser um polímero de condensação, como o PET, ou de adição, como o PS (poliestireno).

No caso dos polímeros de condensação, será explorada a hidrólise ácida com aquecimento. Neste caso, funções do tipo éter ou éster serão submetidas a condições reacionais ácidas (ou alcalinas) em presença de água, sob agitação e aquecimento, conforme indica a **figura 2**.

Figura 2. Hidrólise ácida do politereftalato de etileno (PET).

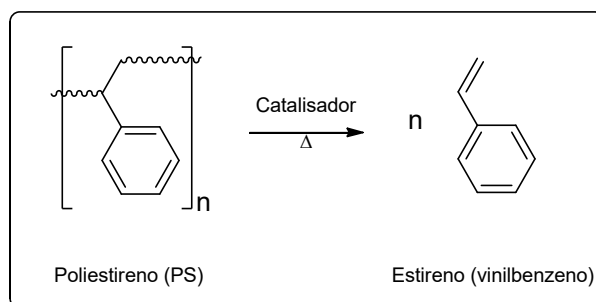


Fonte: Autoria própria.

A respeito de polímeros de adição o processo que desmembra o polímero em seus monômeros separados pode ser chamado de craqueamento. Este tipo de processo é largamente aplicado na indústria petrolífera para a diminuição de cadeias carbônicas longas em cadeias mais curtas.

Esta metodologia será considerada, mas não será prioritária, uma vez que carrega dificuldades severas quanto ao estabelecimento da metodologia reacional que depende de catalisadores específico que não somente venham a promover quebra de ligações sigma entre carbonos, mas também que estas quebras sejam nas posições moleculares desejadas, conforme ilustra a **figura 3** a seguir.

Figura 3. Craqueamento do poliestireno à sua forma monomérica.



Fonte: Autoria própria

Processo físico-químico: Solubilização (Solvatação)

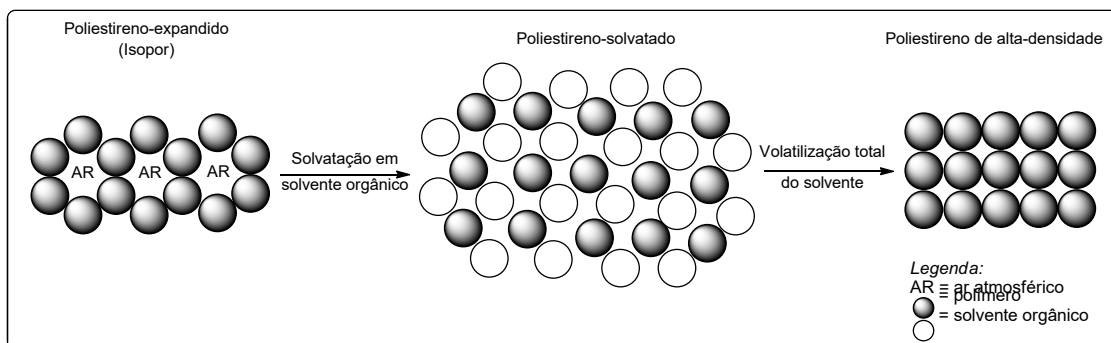
Este processo de característica físico-química pode ser aplicado a polímeros simples e a copolímeros. Simplesmente explora a utilização de solventes orgânicos como etanol, acetona e hexano para levar o plástico a uma forma solúvel, que se assemelha à forma líquida, mas sem a necessidade de elevação de temperatura.

O polímero será misturado a um solvente ou mistura de solventes, de acordo com cada necessidade verificada. A seguir, a solução obtida será adicionada a um molde predeterminado, que poderá ser feito de diferentes materiais: metal, gesso, cerâmica, por exemplo.

Em seguida o material será mantido em capela para espontânea volatilização do solvente ou mistura de solventes. Uma vez que o polímero-plástico não apresenta pressão de vapor significativa, ele restará no próprio molde, assumindo o formato desejado.

Um tipo de polímero que pode ser explorado neste sentido é o poliestireno-expandido, comercializado sob o nome Isopor®. Neste caso o polímero original se apresenta como esferas plásticas cheias de ar. Após a solubilização, o ar será liberado e somente o material plástico permanecerá em solução. Quando o solvente for removido por sua volatilização, restará apenas o poliestireno enformado. É relevante destacar que neste caso, a densidade do material será aumentada. Assim, aquele material quebradiço e de baixa densidade passará a apresentar aspecto firme e resistente, podendo ser aplicado para obtenção de diversos objetos, como réguas escolares, recipientes e outros. A **figura 4** ilustra o processo descrito.

Figura 4. Esquematização do processo de solvatação do poliestireno expandido em solvente orgânico, seguido de volatilização total do solvente para obtenção do polímero de alta densidade reciclado.



Fonte: Autoria própria.

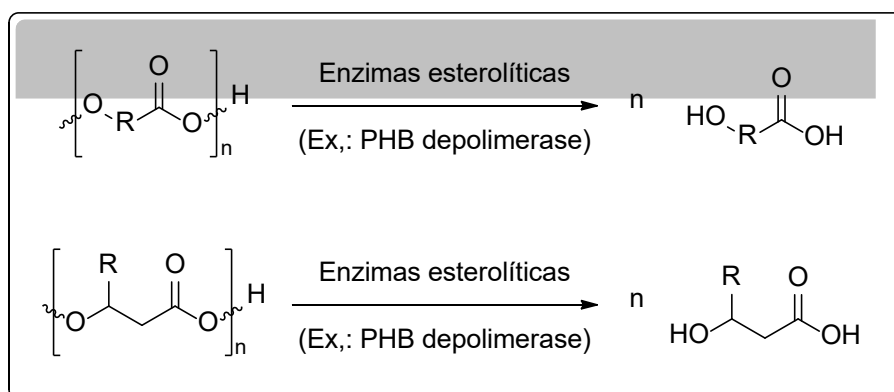
Processos esterolíticos enzimáticos

Este método pode depender propriamente de organismos vivos ou de apenas suas enzimas coletadas e isoladas a serem aplicadas sobre os materiais a serem degradados, ou neste caso mais especificamente, biodegradados.

São processos também denominados como biodigestão associados a microrganismos decompositores como fungos e bactérias mais adequadamente aplicadas sobre poliésteres e liberando seus monômeros como metabólitos orgânicos que poderão ser reutilizados a nível industrial ou pelo menos gerarão menos impacto ao serem eliminados na natureza.

A **figura 5** ilustra as principais abordagens recorrentes neste sentido.

Figura 5. Processos enzimáticos esterolíticos (atividade sobre poliésteres).



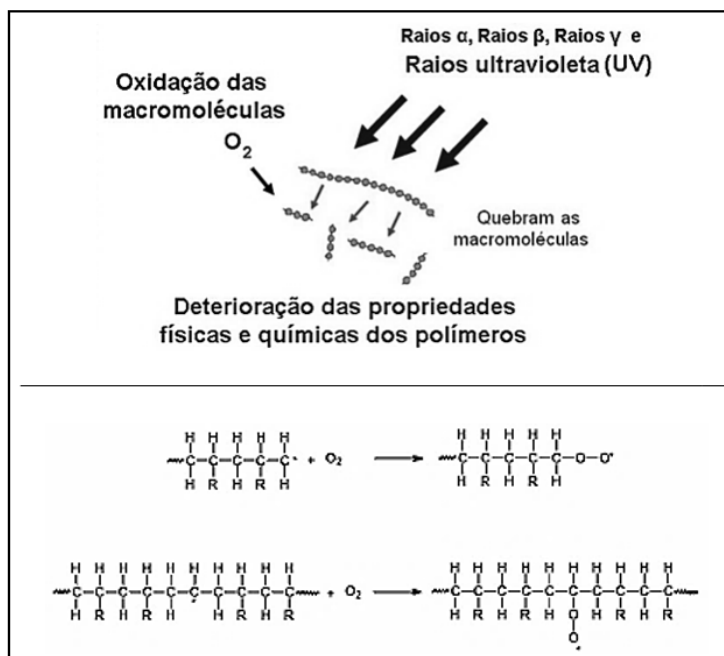
Fonte: Autoria própria.

Processos oxidativos associados a fotólise:

Por fim, são propostas condições de degradação oxidativa, seja pela simples exposição ao ar, mas especialmente pela aplicação de reagentes químicos e biológicos para alcançar os produtos de oxidação, como o contato a soluções oxidantes de dicromato de potássio, permanganato de sódio, peróxido de hidrogênio e outros, sendo ainda proposta a exposição de materiais plásticos a diferentes formas de radiação, ou seja, variações de comprimentos de onda, com ênfase à faixa do ultravioleta,

de certa forma mimetizando a radiação solar, que poderia provocar o aparecimento de formas mais reativas do material plástico, podendo facilitar degradações paralelas, sejam elas químicas ou biológicas. A **figura 6** abaixo ilustra os processos descritos.

Figura 6. Processos (foto)oxidativos sobre materiais plásticos.



Fonte: Autoria própria.

Classificação dos plásticos

Uma das formas mais claras de proporcionar transformações químicas seria classificar adequadamente cada tipo de plástico. A partir da determinação de suas densidades, por exemplo, medindo massas e volumes relativos. O quadro 1 a seguir aponta os tipos classicamente estabelecidos.

Quadro 1. Classificação e denominação de polímeros convencionais

Classe ou Tipo	Composição e Sigla	Denominação específica (ing.)	Denominação específica (pt.)
1	PET	<i>Polyethylene Terephthalate</i>	Tereftalato de polietileno
2	HDPE	<i>High Density Polyethylene</i>	Polietileno de alta densidade
3	PVC	<i>Polyvinyl Chloride</i>	Cloreto de polivinila
4	LDPE	<i>Low Density Polyethylene</i>	Polietileno de baixa densidade
5	PP	<i>Polypropylene</i>	Polipropileno
6	PS	<i>Polystyrene</i>	Poliestireno
7	<i>Others</i>	<i>Others</i>	Outros

Fonte: Adaptado de Carrera *et al.*, 2008.

Resultados e Discussão

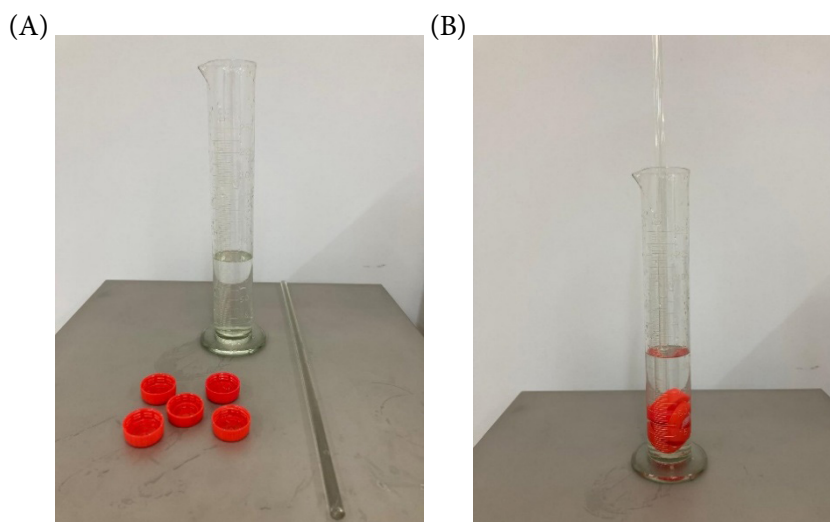
Após o levantamento bibliográfico para identificação das classes poliméricas mais comuns, e suas características e propriedades, foram iniciados processos de caracterização de plásticos recolhidos.

Garrafas PET foram primeiramente consideradas, sendo constatado o grande gasto de água para sua limpeza interna e eventualmente externa, antes da caracterização e etapas sequenciais, sendo identificado um volume médio de 20% do conteúdo total da embalagem para uma limpeza eficiente, ou seja, garrafas de 1 litro demandaram cerca de 200 mL para eliminar resíduos do conteúdo prévio.

As garrafas PETs comerciais mostraram frequentemente carregar consigo tampas em PE e rótulos em PP, sendo importante a separação manual associada a outros métodos que podem explorar as diferenças de densidade, sendo que o PET afunda em água, enquanto PE e PP flutuam. Isso seria mais relevante no caso de serem aplicadas técnicas de picotamento do material como um todo.

Assim, para constatar as densidades características peças plásticas foram submetidas à pesagem quando secas e posterior submersão em proveta com água para avaliação do volume por deslocamento de coluna de água relativa conforme a **figura 7**.

Figura 7. (A) Proveta, bastão de vidro e tampinhas de garrafa de refrigerante. (B) Mesmo sistema com as tampinhas submersas com auxílio do bastão para determinação do volume do material plástico avaliado, subtraindo-se o volume submerso do bastão.



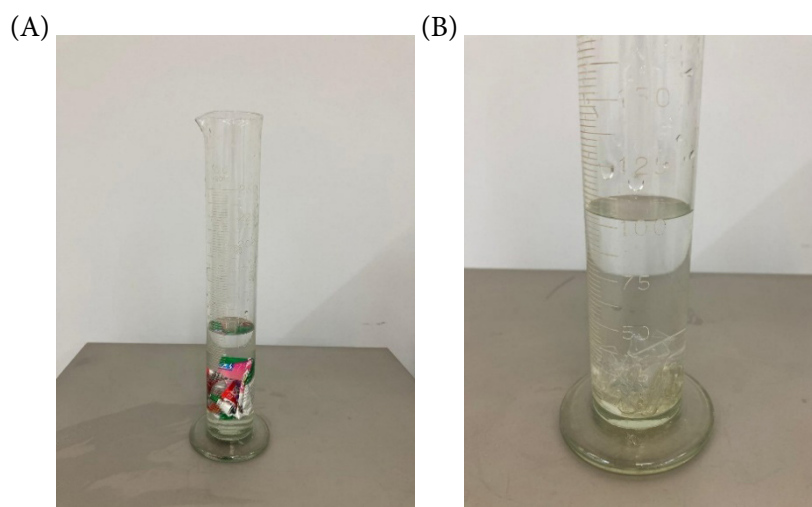
Fonte; Autoria própria.

Como o PE flutua, foi utilizado um bastão de vidro para submergir o material estudado, sendo seu volume submerso desconsiderado para a medida adequada dos plásticos avaliados.

Pelo sistema indicado na figura 7, foi verificado o volume de 11,5 mL para uma massa total de 9,70 g previamente checada. Isto resultou em uma densidade de 0,84 g/mL condizente com valores esperados para PE. O método foi repetido para PP, havendo 10,0 mL para os 3,40 g resultando na densidade de 0,34 g/mL e para o PET, com 2,5 mL relativos a 3,50 g, e densidade 1,4 g/mL.

A **figura 8** indica as medidas de volume realizadas com PP e PET.

Figura 8. (A) PP submerso em água mantido por aderência à parede da proveta. (B) fragmentos de PET espontaneamente submersos para verificação de seu volume.



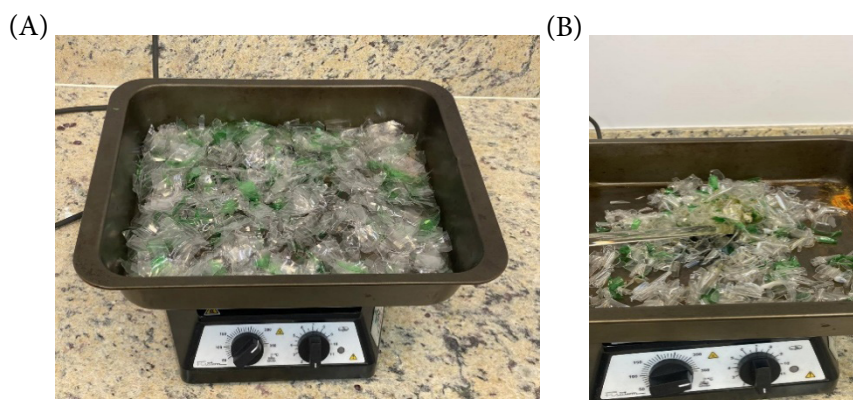
Fonte: Autoria própria.

Após as caracterizações, foram iniciadas as técnicas de reciclagem e degradação.

Primeiramente garrafas PET, sem rótulo nem tampa, foram picotadas e levadas a uma bandeja metálica sobre chapa de aquecimento. Não houve modificação significativa, embora fragmentos mais centralizados tenham se retorcido ligeiramente pelo aquecimento. Em seguida, a placa foi levada aos valores máximos de temperatura sendo alcançados valores em torno de 200°C medidos sobre a bandeja com pedaços de PET. Houve ligeiro derretimento formando pequenos clusters dos fragmentos de PET e foi observada sua interação com o polímero antiaderente da bandeja (Teflon®) que acabou sendo removido do material metálico.

A **figura 9** ilustra o processo descrito.

Figura 9. Tentativa de derretimento de fragmentos de PET (A) e (B).



Fonte: Autoria própria.

Diante destes resultados, foi constatada a necessidade de se alcançar temperaturas maiores, então os fragmentos de PET foram submetidos à uma estufa, alcançando temperaturas em torno de 250°C e apresentando apenas um aspecto borrachoso após 15 minutos, não modificando com o tempo.

Por fim, os materiais foram submetidos à mufla (alto-forno). Inicialmente foi alcançada a temperatura de 500°C o que promoveu a calcinação ou carbonização com ligeira combustão do material. Mas numa nova tentativa com uma rampa de aquecimento mais controlada, foram alcançados valores entre 300°C e 400°C, promovendo propriamente a fundição do polímero usado.

Após resfriamento do material dentro do próprio cadinho foram obtidos pellets brancos com ligeiras pigmentações derivadas dos corantes previamente presentes nos plásticos misturados das diferentes garrafas utilizadas. O processo descrito é indicado na **figura 10** a seguir.

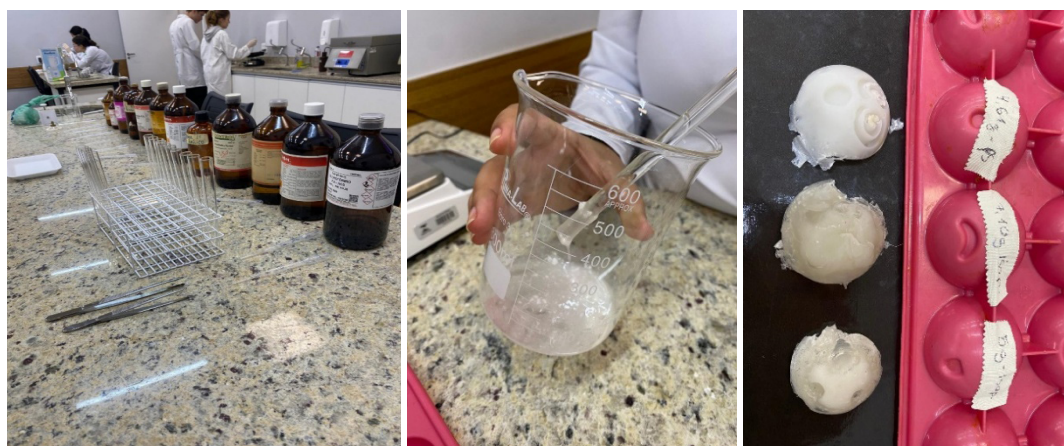
Figura 10. PET em diferentes condições antes e após ser levado à mufla (alto-forno) – antes durante e depois.



Fonte: Autoria própria.

Um segundo estudo realizado foi a utilização de Isopor® – PS expandido – sendo submetido aos processos de solvatação apresentados na metodologia. A liberação dos gases contidos no material original resultou num PS mais alta densidade, sendo realizado um estudo de solubilidade, seguido da formação de uma mistura homogênea que foi despejada na fôrma de gelo feita de PP – **figura 11**.

Figura 11. Solvatação aplicada ao Isopor® (PS expandido), sendo clorofórmio o solvente mais eficiente resultando em PS de mais elevada densidade que assumiu a forma a que foi submetido, após evaporação do solvente.



Fonte: Autoria própria.

Este ensaio foi realizado com tiras de Isopor® inseridas em tubos de ensaio, sendo adicionados diferentes solventes disponíveis para cada tubo avaliado. Foram 13 amostras adicionadas de 3 mL de um solvente específico e gerando os resultados do **quadro 2** indicado a seguir.

Quadro 2. Relação de solventes orgânicos – em ordem aproximadamente crescente de polaridade – e os respectivos resultados de solubilidade observados.

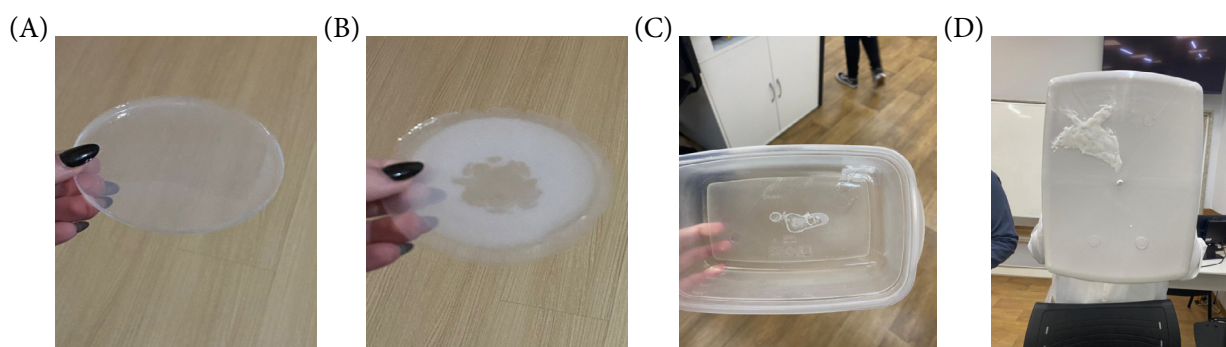
Solvente	Hexano	Xileno	Benzoato de Benzila	Clorofórmio	Acetona	Aldéido Fórmico	Álcool Amílico	Álcool butílico	Anidrido Acético	Metanol	Fenol	Ácido Acético	Ácido Lático
Resultado	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	(+/-) Solúvel	(+/-) Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel

Fonte: Autoria própria.

Foram identificados os solventes mais apropriados para a solubilização do Isopor®, sendo relevantes os seguintes aspectos toxicidade e volatilidade para eleger o solvente mais adequado e, dentre os disponíveis, foi eleito o clorofórmio. Conforme indicado no **quadro 2**, além do clorofórmio, apenas outros solventes contendo anéis aromáticos puderam, em algum nível solubilizar o Isopor®. A respeito dos aromáticos podem ser consideradas interações de ligações pi-stacking ou em T, caracterizando particularidades das forças de London e Van der Waals que podem ser consideradas. A respeito do clorofórmio, sua baixa polaridade foi fator determinante. Acetona PA e misturas comerciais removedoras de esmalte apresentaram certa solubilidade, mas não foi satisfatório, assim como formaldeído, mas este apresenta alta toxicidade não sendo a melhor opção.

O clorofórmio foi misturado ao Isopor® e depositado sobre placas de Petri e vidros de relógio gerando discos de plástico com maior densidade relativa. Além disto, a solução preparada foi aplicada como tentativa de solda a frio sobre outros materiais plásticos rachados, mas não se mostrou não eficiente por se tratar de materiais poliméricos distintos, conforme indica a figura 12.

Figura 12. (A) Disco plástico obtido após a secagem da mistura na placa de Petri; (B) Película plástica obtida após a secagem da mistura no vidro de relógio; (C) Pote colado com a mistura. (D) Cooler colado com a mistura.



Fonte: Autoria própria.

Foram determinados os diferentes valores de densidade do PS antes e depois da solubilização, conforme indicado no **quadro 3** abaixo.

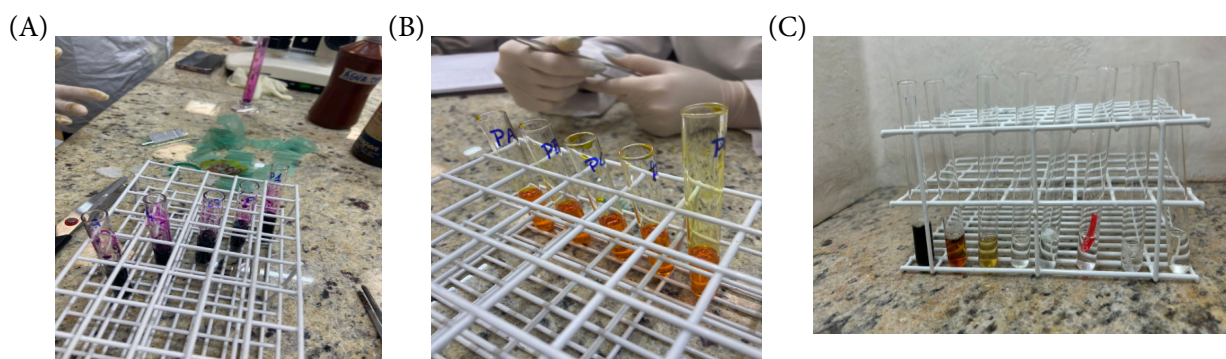
Quadro 3. Relações e medidas dos polímeros de PS estudados.

Polímero	<i>Poliestireno-expandido</i>	<i>Película plástica</i>
Massa	0,0590g	0,7628g
Volume	2 mL	1 mL
Densidade	0,0295 g/mL	0,7628 g/mL

Fonte: Autoria própria.

Em seguida foram avaliadas formas de degradação oxidativas mergulhando-se polímeros em soluções oxidantes aquosas 5% m/V de KMnO_4 e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sendo mantidas por 40 minutos à temperatura ambiente. Paralelamente foi preparada uma “solução piranha” com uma parte de H_2O_2 30 volumes e três partes de H_2SO_4 concentrado. Pequenas tiras de plásticos foram adicionadas a tubos de ensaio contendo as diferentes soluções oxidantes, conforme indica a **figura 13**.

Figura 13. Submersão de polímeros em soluções de: (A) KMnO_4 ; (B) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; (C) H_2O_2 & H_2SO_4 .



Fonte: Autoria própria.

Neste tipo de contato, as soluções de permanganato e dicromato não se mostraram eficientes. A solução piranha atuou um pouco sobre pedaços mais finos de PE e PP apresentando pequenas borbulhas, mas logo cessou. Esta solução porém foi testada com bioplásticos de banana e amido produzidos pelo grupo de pesquisa levando à total degradação. Neste sentido, os mesmos bioplásticos foram avaliados por aspersão em vido de relógio apresentando escurecimentos relativos aos processos oxidativos das soluções aplicadas, sendo estabelecidos o **quadro 4** e **gráfico 1** sobre potenciais redox das soluções aplicadas sendo considerados dados RGB para avaliação colorimétrica da degradação.

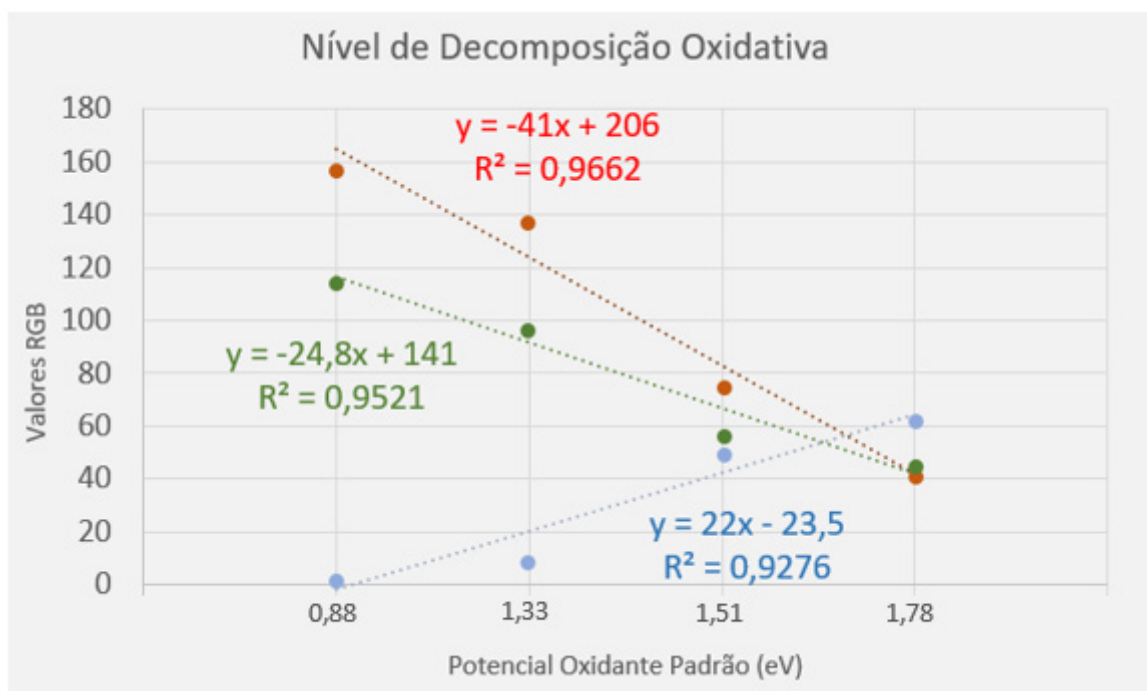
Quadro 4. Soluções oxidantes, seus potenciais de oxidação e valores RGB após 1h de contato com bioplásticos.

Oxidante	Potencial	Verm (R)	Verde (G)	Azul (B)
H_2O_2 (b/n)	0,88 V	158	115	3
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1,33 V	138	98	10
KMnO_4	1,51 V	76	57	50
H_2O_2 (a)	1,78 V	42	46	63

Legenda: (b/n) básico ou neutro; (a) ácido.

Fonte: Autoria própria

Gráfico 1. Nível de decomposição oxidativa pelos dados RGB, sendo R em vermelho, G em verde e B em azul, como funções do potencial padrão em eV para cada solução utilizada.



Fonte: Autoria própria.

O melhor coeficiente de correlação (R^2) foi dado pelo fator vermelho do RGB da fotografia digital, indicando um acerto próximo a 97% que pode ser traduzido como quanto maior o potencial de oxidação da solução, mais escura ficou a amostra, alcançando a cor próxima a uma carbonização, sendo utilizado como modelo para acelerar e representar sua decomposição natural, que não foi observado para amostras de plásticos convencionais.

Por fim, foi realizado um experimento de hidrólise sobre o PET, sendo escolhido o método de catálise alcalina com NaOH a 5 mol/L, inserida estequiometricamente sobre uma amostra picotada de PET transparente ([192].n g/mol), mantidos sob constante agitação a 90°C. Na primeira hora, foi notório o amolecimento do material plástico reagido, e após se completarem duas horas reacionais, foi verificada a diminuição do sólido polimérico, certamente liberando sais sódicos de etilenoglicol e ácido tereftálico. Então, após este tempo reacional a mistura foi removida da placa de aquecimento e deixada sobre a bancada para alcançar temperatura ambiente.

Foi realizada uma peneiração para remoção de PET não reagido. Em seguida, a mistura foi neutralizada com ácido acético em ligeiro excesso para pH ácido que acabou resultando na precipitação de um sólido branco, o ácido tereftálico na forma molecular, pouco solúvel em água à temperatura ambiente, enquanto o etileno glicol e o produto paralelo acetato de sódio permaneceram solúveis no meio aquoso. O processo é indicado na **figura 14** a seguir.

Figura 14. (A) Hidrólise alcalina do PET; (B) início da neutralização com ácido acético; (C) precipitação do ácido tereftálico em pH ácido.



Fonte: Autoria própria.

Neste caso a matéria prima do polímero explorado foi recolhida de modo eficiente, podendo vir a ser outra vez implementado em reações de polimerização ou redirecionado para outros fins.

Processos de fotodegradação e biodigestão não foram exploradas até o momento. Com isso, os experimentos foram encerrados.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram testados diversos métodos para a reciclagem e biodegradação de plásticos. Foram avaliados processos físicos como a fusão, processos de solvatação em caráter físico-químico bem como as reações de oxirredução de hidrólise, com um fundo significativamente químico.

A fundição do PET se mostrou útil para a formação de pellets que podem ser reaplicados pelo setor produtivo para a obtenção de novos produtos com aplicação de máquinas extrusoras (*e. g.*).

O processo de solubilização de Isopor® para remodelagem e obtenção de materiais de maior densidade revelou-se proeminente, a despeito da relativa toxicidade do solvente, mas que em condições controlada deverá inclusive ser recuperado e reutilizado. A aplicação da mistura de clorofórmio e isopor apresentou aplicações limitadas quanto ao interesse de solda fria, mas é algo a ser novamente visitado para otimizações.

A respeito das oxirreduções somente com potenciais muito elevados plásticos convencionais seriam degradados. Em contrapartida, mesmo condições fracamente oxidantes foram capazes de degradar bioplásticos de banana e amido, além de serem simuladas condições analisadas por gráfico.

Por fim, a hidrólise alcalina se mostrou realmente eficiente dada a aplicação de conceitos químicos fundamentais de reações nucleofílicas e ácido-base com interações intermoleculares para a obtenção e isolamento do ácido tereftálico a partir de garrafas PET comerciais.

PERSPECTIVAS

Embora não tenha sido explorada, a biodigestão poderia ser promovida por alguns microrganismos identificados pelo levantamento bibliográfico, dentre os quais figuram as bactérias ou fungos: *S. marcescens*, *P. lucidum*, *O. subbrevis*, *E. asburiae*, *Bacillus sp.*

A fotodecomposição não foi investigada, mas seja ressaltada a experiência popular em observar o amarelamento de plásticos esbranquiçados, que pode ser obtido pela exposição a radiações solares, com ênfase ao UV, que frequentemente enfraquece a estrutura física do material danificado.

Um último aspecto em termos de decomposição por oxirredução seria a aplicação direta de plásticos por usinas termelétricas ou para outras finalidades que explorem a combustão direta. Ainda

assim, embora houvesse considerável liberação de CO₂ por este método, poderia ser realizado um tipo de captura do gás-carbônico gerado, seja por fixação por plantas em estufas ou outro ambiente fechado, ou mesmo reações químicas com óxidos alcalinos, como o óxido de cálcio (CaO) que acaba formando carbonato de cálcio (CaCO₃) pelo processo de mineralização.

REFERÊNCIAS

- ALARCON, Rafael Turra. Modificação estrutural de triacilgliceróis visando a obtenção de monômeros e polímeros seguindo os princípios da química verde: rotas sintéticas mais eficientes com menor gasto energético. 2022.
- BERWANGER, Amanda Ferreira. Análise de processos de pirólise para a reciclagem de polietileno e polipropileno. 2021.
- CÂNDIDO, Darlan Sóstenes dos Santos et al. Potencial de fungos da podridão branca na degradação de plásticos: uma revisão. 2022.
- CARRERA, B., Mata, J. B., Pinol, V. L., & Kim, K. (2023). Environmental sustainability: A machine learning approach for cost analysis in plastic recycling classification. *Resources, Conservation and Recycling*, 197, 107095.
- COSTA, Carolina Zanon et al. Degradação microbiológica e enzimática de polímeros: uma revisão. *Química Nova*, v. 38, p. 259-267, 2015.
- FIGUEIREDO, Aneliése L. et al. Reciclagem terciária do poli (etileno tereftalato) visando a obtenção de produtos químicos e combustível: uma revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1145-1162, 2015.
- MARTINS, Gustavo Reis; DA ROCHA RODRIGUES, Elton Jorge; TAVARES, Maria Inês Bruno. Revisão da literatura sobre os eventos de degradação e adsorção em microplásticos primários e secundários. *Conjecturas*, v. 23, n. 1, p. 368-390, 2023.
- MAULER, Raquel Santos et al. Estudo da reação de quebra de polímeros com H₅IO₆ para obtenção de polímeros com terminações funcionais. *Polímeros: Sao Carlos: ciencia e Tecnologia*. Sao Carlos, Sp. vol. 2, n. 1 (jan./mar. 1992), p21-25, 1992.
- MEGA, Orestes Jayme; DOS SANTOS RIBEIRO, Wagner; LOPES, Melina Figueiredo. POSSIBILIDADES DE UMA ARQUEOLOGIA “SINCRÔNICA”: ensaio sobre a arqueologia da “idade do plástico”. *Tessituras: Revista de Antropologia e Arqueologia*, v. 2, n. 1, p. 195-195, 2014
- MENA, R. L. et al. Fotodegradação de Polímeros Acompanhada por Infravermelho: Um Tutorial. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 4, p. 959-968, 2020.
- OLIVEIRA, M. C. B. R. Gestão de resíduos plásticos pós-consumo: perspectivas para a reciclagem no Brasil. **Rio de Janeiro**, 2012.
- PEREIRA, Elenita Malta. O OURO NEGRO Petróleo e suas crises políticas, econômicas, sociais e ambientais na 2ª metade do século XX. **Outros Tempos: Pesquisa em Foco-História**, v. 5, n. 6, 2008.
- SANTOS, Amélia SF; AGNELLI, José Augusto M.; MANRICH, Sati. Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros**, v. 14, p. 307-312, 2004.
- SARON, Clodoaldo; FELISBERTI, Maria Isabel. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. *Química Nova*, v. 29, p. 124-128, 2006.

SILVA OZÓRIO, Maiza et al. Promovendo a conscientização ambiental: resultados de uma pesquisa realizada com alunos do ensino médio sobre polímeros, plásticos e processos de reciclagem. **Revista Brasileira de Educação Ambiental (RevBEA)**, v. 10, n. 2, p. 11-24, 2015.

SILVA, Schana Andréia da. Desenvolvimento e validação de método acelerado para avaliação de biodegradabilidade de polímeros. 2024.

SPINACÉ, Márcia Aparecida da Silva; DE PAOLI, Marco Aurelio. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química nova**, v. 28, p. 65-72, 2005.

TEÓFILO, Edvânia T. et al. Stress cracking e ataque químico do PET em diferentes agentes químicos. **Polímeros**, v. 19, p. 202-211, 2009.