



Associação dos Plásticos Oxibiodegradáveis (OXO-BIODEGRADABLE PLASTIC ASSOCIATION)

86-90 Paul Street London EC2A 4NE - +44 (0) 845 676 9120

info@biodeg.org – www.biodeg.org

Conselho consultivo científico: Professor Gerald Scott (Reino Unido), Professor Emo Chiellini (Itália), Professor Jacques Lemaire (França), Professor Norman Billingham (Reino Unido), Professor Ignacy Jakubowicz (Suécia), Dr. David Wiles (Canadá), Dr. Telmo Ojeda (Brasil).

Plásticos oxobiodegradáveis: Perguntas e Respostas

Professor GERALD SCOTT DSc, FRSC, CChem, FIMMM

Professor Emérito de Química e Ciência de polímeros pela Universidade de Aston, Reino Unido

Presidente do Conselho Consultivo Científico da Associação dos Plásticos Oxibiodegradáveis

Co-Presidente do painel sobre biodegradação de plásticos do *British Standards Institute* (Instituto Britânico de Padrões)

18 de julho de 2008

Introdução

Apesar de os plásticos oxibiodegradáveis (OBPs) terem sido inventados para utilização em embalagens e na agricultura há mais de 30 anos, só recentemente eles alcançaram a popularidade dos plásticos de base biológica pelas seguintes razões:

- Polímeros sintéticos são, atualmente, produzidos como subprodutos do petróleo por razões econômicas e, por isso, não são “renováveis”. Anteriormente, eles eram produzidos a partir do bioetanol, e poderiam continuar sendo se a produção de bioetanol se tornasse sustentável.
- Pelo fato de as poliolefinas não serem feitas pela natureza, os ecologistas acreditam que não há mecanismos biológicos para sua biodegradação¹. O que não leva em consideração o fato de que reações de foto- e termo- oxidação têm grande importância na biodegradação no meio ambiente. Na prática, tem sido repetidamente demonstrado que, se forem apenas manufaturados (por exemplo, sem os antioxidantes necessários para fornecer durabilidade ambiental), eles degradam rapidamente nos meios bióticos e são bioassimilados no solo².
- Uma vez que a taxa de peroxidação dos plásticos oxibiodegradáveis pelo oxigênio molecular é menor que a taxa de hidrólise do plástico hidrobiodegradável (HBP), a taxa de biodegradação também é menor que da maioria dos polímeros hidrobiodegradáveis (de base biológica). Isto provou ser um atributo tecnológico importante no controle da vida útil de plásticos para embalagens, e agricultura.

¹ A.G. Sadun, T.F. Webster and B. Commoner for Greenpeace, Washington DC (1990)

² J.K. Pandey and R.P. Singhe, *Biomacromolecules*, **2**, 880-885 (2001)

Além disso, eles também apresentam benefícios ecológicos, uma vez que, em meios bióticos os produtos da oxidação, que são essencialmente os mesmos produzidos pelos materiais hidrobiodegradáveis, são rapidamente absorvidos no ecossistema.

P: O que são plásticos oxibiodegradáveis?

R: Os atributos técnicos das poliolefinas, seus compostos com borrachas e na forma de plásticos de uso geral estão bem estabelecidos, tanto em embalagens quanto em outras aplicações. A sua produção e conversão em uma grande gama de produtos é também econômica devido à sua escala de manufatura. A biodegradabilidade é potencializada pela incorporação de metais de transição como catalisadores, os quais aceleram a taxa de oxidação no meio ambiente, ao fim da sua vida útil, em até 50 vezes, em comparação com poliolefinas normais. Os principais metais de transição utilizados, erroneamente chamados de “metais pesados” por ambientalistas mal-informados, são o ferro, o cobalto e o manganês. Eles não são tóxicos e são frequentemente encontrados em solo agriculturável, e também em alimentos e na água. Na verdade, eles são oligoelementos necessários à nutrição de humanos e animais³. A atividade pró-oxidante dos metais de transição é controlada durante processamento, e subsequente utilização, por termoantioxidantes e em ambiente externo por fotoestabilizadores.

P: É verdade que o uso de plásticos oxibiodegradáveis deixa partículas residuais de plástico no solo?

R: Após serem modificados pela oxidação no meio ambiente, os plásticos oxibiodegradáveis não são mais plásticos. Antes da oxidação, eles são hidrofóbicos e não comportam o crescimento de micro-organismos. Após a exposição a fatores ambientais (oxigênio, luz e/ou calor), eles se comportam como nutrientes para bactérias e fungos, os quais colonizam a superfícies do plástico oxidado⁴. O peso molecular médio da poliolefina a qual tenha sido exposta ao envelhecimento e às intempéries determina sua subsequente taxa de bioassimilação. Contudo, a taxa molecular varia entre pequenas moléculas como as do ácido acético e do ácido fórmico, na superfície do polímero. Estes são rapidamente bioassimilados pelos microorganismos, porém as moléculas maiores (até 40,000 Daltons) necessitam de uma maior oxidação antes de serem rapidamente bioassimiladas. A oxidação é governada pela já conhecida cinética da peroxidação, a qual pode ser promovida biótica- ou abióticamente. Em um polímero homogêneo, o processo continua a partir da superfície, com a mesma taxa, até que todo o polímero tenha sido oxidado. No caso de filmes, a oxidação leva à rápida fragmentação e aumento da área da superfície do polímero oxidado exposto aos microorganismos até que o carbono original no polímero tenha sido completamente convertido em biomassa e dióxido de carbono.

O processo descrito acima é potencializado pelo envelhecimento acelerado (aumento da temperatura de teste) e a redução de massa molar pode ser prevista através da relação de Arrhenius⁵. Ela permite que a taxa de envelhecimento acelerado seja

³ UK Food Standards Agency Expert Group on Vitamins and Minerals (2003), Risk Assessment.

⁴ Bonhomme, A. Cuer, A-M. Delort, J. Lemaire, M.Sancelme and G.Scott, *Polym. Deg. Stab.*, **81**, 441-452 (2003)

⁵ Jakubowicz, I, *Polym. Deg. Stab.*, **80**, 39-43 (2003).

relacionada com o mesmo processo à temperatura ambiente. Evidências demonstraram que mais de 60% da mineralização, em testes de laboratório, ocorre em dois anos, e a bioassimilação completa do polietileno oxibiodegradável pode levar até quatro anos. Isto é comparável a resíduos naturais tais como palha, os quais sob as mesmas condições levariam aproximadamente 10 anos para mineralizar⁶.

P: É verdade que os plásticos oxibiodegradáveis poluem os oceanos e zonas costeiras?

R: Nos últimos 20 anos houve muitos relatórios sobre detritos plásticos que flutuam nas correntes oceânicas e os danos causados por tais resíduos à fauna marinha que os ingere por confundi-los com alimento. Outros relatórios dão conta de que mamíferos ficaram presos em embalagens e, em particular, em redes de barcos de pesca. Tais plásticos não são identificados, mas são fabricados através de processos tradicionais da indústria de polímeros. Apesar das Normas Marpol, as quais proíbem o descarte de detritos plásticos no mar, quantidades consideráveis de detritos duráveis continuam a aportar em praias, mesmo em locais remotos onde não há quase população. Em uma pesquisa recente da ilha de Skye, no noroeste da Escócia, verificou-se que a maioria dos detritos encontrados era oriunda de barcos, principalmente da indústria pesqueira, na forma de redes, cordas, recipientes de óleo e até carcaças de motores feitas de plástico. Nenhum desses itens era oxibiodegradável. Se fossem, não estariam lá.

Há relatórios recentes sobre resíduos plásticos, que contêm substâncias tóxicas, no fundo dos oceanos. A natureza química ainda não foi identificada, mas é improvável que sejam poliolefinas oxibiodegradáveis uma vez que a maioria desses materiais flutua na superfície, onde são rapidamente oxidados sob a influência de raios UV e oxigênio. Como já foi descrito, a superfície do polímero é rapidamente erodida biologicamente por microorganismos e o plástico continua a peroxidar na superfície do oceano até que seja consumido. É provável que os resíduos densos, que afundam no mar, sejam à base de PVC. Esse polímero não é adequado à oxibiodegradabilidade uma vez que oxida com liberação de HCl e forma compostos cloretos tóxicos com baixa massa molar.

P: Plásticos oxibiodegradáveis podem ser compostados?

É importante reconhecer que compostagem é um processo artificial, criado pelo homem. Apesar de envolver biodegradação, é bem diferente da biodegradação em ambiente natural. Contudo, foram desenvolvidos testes de compostagem para satisfazer as exigências dos produtores de plásticos de base biológica

Os Padrões Internacionais de Compostagem (*International Standards for compostability*), por exemplo EN 13432 e ASTM D 6400, exigem que o carbono no polímero seja “completamente consumido” durante o processo de compostagem. Ou seja, convertido a dióxido de carbono, minerais e uma pequena quantidade de biomassa de células mortas, em 180 dias ou menos. Contudo, esta não é a forma como a natureza converte seus resíduos em fertilizantes.

Na natureza, a lignocelulose, o biopolímero mais abundante, é convertida em substâncias químicas de baixa massa molar que são nutritivas para microorganismos.

⁶ Janssen, S.L., *Report of the FAO/IAEA Technical meeting*, 9-14 Sept., Pergamon Press (1963)

Liberar carbono na atmosfera em 180 dias não beneficia em nada o meio ambiente, pelo contrário, contribui para o “efeito estufa”. E, principalmente, a compostagem feita dessa forma não está em conformidade com a Diretriz para Destinação de Detritos da União Européia de 1991 (*EU Waste Framework Directive*) a qual exige que a recuperação biológica seja atingida através “da reciclagem / reaproveitamento e recuperação orgânica de substâncias orgânicas... as quais serão dispersadas no solo resultando em benefícios à agricultura, ou melhoramentos ecológicos, incluindo compostagem e outros processos biológicos de transformação”. Por essa definição, a conversão de carbono em CO₂ não é “reciclagem, reaproveitamento, nem recuperação”, mas simplesmente contribui para o “efeito estufa”

As alternativas ao método descrito acima, por exemplo, compostagem em leiras e feixes, como as feitas em jardins, não são aeradas uniformemente. Como no caso dos aterros sanitários, podem produzir metano, que é vinte vezes mais poderoso que o dióxido de carbono como gás de “efeito estufa”. Mistura mecânica aumenta a aeração, mas, ao mesmo tempo, reduz a temperatura da massa a níveis abaixo daquele necessário para proporcionar condições de higienização consistentes contra patógenos. Usinas de compostagem confinada, em grande escala (biodigestores), previnem tais dificuldades, uma vez que normalmente, operam a uma temperatura de 60°C a 80°C, mas sua operação é cara. Resíduos lignocelulósicos oxibiodegradáveis prolíficos na natureza produzem compostos valiosos. Apesar de bolsas de polietileno oxibiodegradáveis terem sido compostadas com resultados satisfatórios em equipamentos industriais de compostagem⁵, elas não satisfazem a escala de tempo artificial (90% em 180 dias). As deficiências nessa classificação, como apontado em seções anteriores, têm sido trazidas à atenção de órgãos como CEN, ISO e ASTM. Os padrões de compostagem foram desenvolvidos para englobar plásticos de base biológica. Uma vez que plásticos de base biológica são mais caros que plásticos oxibiodegradáveis e não podem ser reutilizados ou reciclados no fluxo normal de reciclagem, a indústria de “bioplásticos” depende quase que inteiramente dos padrões internacionais acima mencionados para conquistar aceitação de seus produtos e, por isso, não está disposta a considerar argumentos ecológicos baseados em fatos científicos.

P: Os metais de transição têm efeitos adversos sobre solo ou na nutrição de humanos?

R: Uma análise de riscos feita pela Agência de Padrões de Alimentos do Reino Unido (*UK Food Standards Agency*)³ demonstrou que todos os íons de metais de transição importantes usados como catalisadores da oxibiodegradação estão amplamente distribuídos no solo utilizado na agricultura e são absorvidos através alimentos que os humanos ingerem, e na água que bebem. Alguns deles, geralmente o ferro, cobalto e manganês, são oligoelementos essenciais, todos obtidos dos alimentos e água potável.

Por exemplo: altas concentrações de cobalto são encontradas em peixes (0.01 mg/kg), nozes (0.09 mg/kg), vegetais de folhas verdes (0.009 mg/kg) e cereais frescos (0.01 mg/kg). A maioria do cobalto ingerido é inorgânico. Em água doce as concentrações de Co variam de 0.001 a 0.01 mg/L. A ingestão diária média de Co da população é de 0.012 mg/dia. O cobalto também é incluído em alguns

⁵ G. Scott and D.M Wiles, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 2nd Edition, ed. G. Scott, Chapter 13⁵

medicamentos licenciados com múltiplos componentes, em uma dose diária máxima de 0.25 mg. O Cobalto é um oligoelemento essencial, e a deficiência desse mineral nunca foi registrada em humanos (provavelmente porque é amplamente distribuído em uma grande variedade de alimentos e na água)

Similarmente, o níquel está presente em várias enzimas de plantas e microorganismos, e em humanos influencia a absorção e metabolismo do ferro. Ele é encontrado em vários alimentos na forma de Ni iônico, particularmente em feijões, ervilhas e aveia (0.18 mg/kg em cereais variados), e em nozes (1.77 mg/kg). Níveis mais baixos são encontrados na água. A ingestão total média de níquel por humanos é de até 0.26 mg/dia e não há grupos de grande ingestão identificados. A ingestão média decorrente de alimentos e água é de 0.16 mg/dia.

A quantidade de íons de metais de transição disponível para plantas no solo é muito maior do que o que poderia ser produzido por plásticos, degradados no solo, e é bem maior do que pode ser absorvido pelas plantas⁸. Atenção especial tem sido dada ao cobalto e ao níquel. Contudo, solos agriculturáveis contêm alta concentração de óxido de cobalto (até 100 ppm) e óxido de níquel (até 750 ppm). Arenito e calcário contêm 90 ppm e 10-20 ppm de níquel respectivamente⁹ e calcula-se que, na pior das hipóteses, levaria 500 anos para aumentar o nível de níquel no solo em 1 ppm⁸ apenas em decorrência da quantidade típica de níquel contido nas películas utilizadas para cobertura de solo de polietileno degradáveis.

P: Plásticos oxibiodegradáveis biodegradam em aterros sanitários?

R: Aterros sanitários são essencialmente sistemas anaeróbicos. Como foi dito anteriormente, os plásticos oxibiodegradáveis não podem ser degradados antes de serem oxidados pelo oxigênio atmosférico. Por isso, nas camadas superficiais do aterro, onde o oxigênio é abundante, os sacos plásticos oxibiodegradáveis se desintegram rapidamente liberando seus conteúdos e os produtos da oxidação são rapidamente consumidos por microorganismos aeróbicos. Contudo, as camadas mais profundas são anaeróbicas e as partículas residuais de plásticos oxibiodegradáveis permanecem inertes e contribuem para o sequestrador de carbono terrestre⁹. Porque estão presentes em pequenas partículas, eles ocupam muito menos espaço no aterro.

P: Os Plásticos biodegradáveis interferem na reciclagem?

R: Plásticos biodegradáveis comerciais são classificados em duas classes distintas através de seu mecanismo de biodegradação.

1. Plásticos Oxibiodegradáveis (OBPs)

Plásticos oxibiodegradáveis têm sido utilizados comercialmente desde os anos 1970 e são produzidos a partir de poliolefinas de uso geral, particularmente polietileno e polipropileno. Seu desempenho tecnológico durante fabricação e uso é indistinguível de outras poliolefinas, e sua biodegradação é causada por um aditivo que promove a oxidação de íons de metais de transição na presença de oxigênio atmosférico.

⁸ D.Gilead in *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 1st Edition, Editors, G.Scott and D.Gilead, Chapman & Hall (Kluwer), 1995, Chapter 10.

⁹ A.Fabbri in *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 1st Edition, Editors, G.Scott and D.Gilead, Chapman & Hall (Kluwer), 1995, Chapter 11.

A vida útil de produtos plásticos é determinada por antioxidantes (estabilizadores de processo e de UV) contidos no aditivo, e o aditivo pode ser formulado de maneira tal que o produto plástico se degrade de acordo com uma escala de tempo escolhida.

Plásticos oxibiodegradáveis podem ser coletados no fluxo de reciclagem de poliolefinas e são totalmente compatíveis com poliolefinas normais.

Se o novo produto fabricado a partir de recicláveis for degradável, o processo é bastante direto, como o efeito pró-degradante é, na verdade, desejado. Isso se aplica especialmente à reciclagem de ciclo fechado em fábricas de plásticos, ou onde são usados plásticos oxibiodegradáveis “em processo” (ex. filmes termorretráteis e embalagens para paletes) são enviados de volta para serem reciclados em produtos oxibiodegradáveis.

As poliolefinas sempre perdem suas propriedades durante a reciclagem, quer os insumos contêm plásticos oxibiodegradáveis ou não, o fabricante que utiliza reciclados para fazer novos produtos precisará adicionar estabilizadores, e/ou mais aditivo pró-degradante, a fim de atingir os resultados desejados, dependendo do uso pretendido do novo produto.

De maneira similar, se o novo produto, feito a partir de reciclado que contém plásticos oxibiodegradáveis, tiver uma seção transversal grande, (como cones de sinalização de trânsito, mobília para jardim, etc), o processo é bem direto. Novamente, a despeito do fato de o reciclado conter ou não plásticos oxibiodegradáveis, o fabricante precisará adicionar estabilizadores para manter a resistência mecânica, a qual, de outro modo, diminuiria durante o processo. Se forem formulados adequadamente, tais estabilizadores neutralizarão quaisquer resíduos de aditivo pró-degradante.

Caso o novo produto a ser feito a partir de reciclado seja um filme cuja utilização pretendida seja de longo prazo, tais como membranas a prova de umidade, o fabricante do novo produto deverá sempre adicionar estabilizadores para garantir resistência e longevidade, seja o reciclado composto de plásticos oxibiodegradáveis ou não. Como já foi dito, tais estabilizadores neutralizarão qualquer resíduo de aditivo pró-degradante.

2. Plásticos Hidrobiodegradáveis (HBPs)

Esta segunda classe de plásticos biodegradáveis é geralmente baseada em produtos intermediários de origem biológica, oriundos de agricultura. Plásticos de origem agrícola foram desenvolvidos aproximadamente 20 anos depois de seus homólogos oxibiodegradáveis, e há duas subclasses de origem diversa.

O mais antigo foi o polihidroxibutirato, PHB, produzido biologicamente a partir de sacarose. Esse é um produto caro com temperatura de decomposição térmica relativamente baixa, o que foi parcialmente sanado através da variação da estrutura do alcanoato (PHA). O segundo subgrupo de poliésteres hidrobiodegradáveis são os poliésteres alifáticos sintéticos, os quais, em alguns casos, são baseados em produtos intermediários de origem biológica (e.g. ácido polilático, PLA).

Ambos os subgrupos são fisicamente incompatíveis com reciclagem no fluxo normal de plásticos e até mesmo com poliésteres comerciais, devido à sua instabilidade térmica.

O amido plastificado consiste em um tipo diferente de plástico de base biológica utilizado em embalagens. Este material possui propriedades iniciais aceitáveis, mas pouca durabilidade devido à ocorrência de hidrólise durante o uso na presença de oxigênio, e de que normalmente não pode ser reprocessado para uso na mesma aplicação. Os plásticos baseados em amido hidrodegradam rapidamente, mas apenas em ambientes microbianos e, sob condições anaeróbicas, liberam metano. Como outros plásticos de base biológica, eles não são compatíveis com os plásticos convencionais utilizados em embalagens e não podem ser reciclados em produtos secundários úteis.

Conclusões

Os plásticos oxibiodegradáveis podem ser reciclados, e podem ser produzidos a partir de reciclagem, mas os hidropásticos biodegradáveis não podem.

A degradação dos plásticos oxibiodegradáveis é controlada por estabilizadores, os quais inibem oxidação abiótica. Os mesmos estabilizadores controlam o desempenho dos plásticos durante o reprocessamento e uso secundário. Nenhum procedimento de estabilização equivalente é possível no caso dos polímeros hidrobiodegradáveis, e tais polímeros de base biológica normalmente não são fisicamente compatíveis com os polímeros convencionais.

P: Os plásticos oxibiodegradáveis podem ser utilizados como combustível ?

R: Ao contrário do papel, papelão e plásticos de base biológica, os plásticos oxibiodegradáveis não absorvem água durante o uso ou descarte. Quando são incinerados com recuperação de energia, eles disponibilizam, em forma de calor, a energia do carbono que se encontra armazenada na estrutura do polímero, a qual é idêntica àquela dos produtos intermediários fósseis a partir dos quais eles foram originalmente produzidos. Em outras palavras, o plástico é totalmente recuperado na forma de calor. Ao contrário dos materiais de base biológica, nos quais carbono tem muito menos energia. O fato de que tais materiais absorvem água rapidamente também os torna menos vantajosos como combustíveis.

P: Qual a diferença entre “Renovável” e “Sustentável”?

R: O Polietileno de base biológica é técnica e quimicamente idêntico ao Polietileno derivado de petróleo. Hoje em dia, o bioetanol é produzido a partir de produtos agrícolas tais como grãos e açúcar, e está se tornando óbvio que está não é uma situação “sustentável” devido à crescente competição por solo agriculturável e água para a produção de alimentos, e o conseqüente aumento dos preços. Os plásticos de base biológica são descritos como “renováveis”, contudo, tal conceito é questionável em vista das grandes quantidades de hidrocarbonetos que são queimadas durante o crescimento e polimerização das lavouras. Ainda é preciso levar em conta a perda da biodiversidade causada pelas monoculturas agrícolas que tem levado o planeta ao caos ecológico com extinção de espécies de animais.

Os plásticos oxibiodegradáveis são produzidos a partir de um subproduto do petróleo, que representa aproximadamente 4% de cada barril, que anteriormente era descartado.

Portanto, utilizar plásticos oxibiodegradáveis não contribui para o esgotamento de recursos não renováveis.