

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

**“Avaliação do potencial de reciclagem e Ciclo de Vida de Blendas
contendo Polietileno e Amido Termoplástico”**

Autora: Ruthe Rebello Pires

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Fevereiro, 2015

Ruthe Rebello Pires

Avaliação do potencial de reciclagem e Ciclo de Vida de Blendas contendo Polietileno e
Amido Termoplástico

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Ciências dos Materiais
Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2015

P667a Pires, Ruthe Rebello.
Avaliação do potencial de reciclagem e Ciclo de Vida de Blendas contendo Polietileno e Amido Termoplástico [manuscrito] / Ruthe Rebello Pires. - 2015. xiv, 202 f., enc.: il.

Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 192-201.

Bibliografia: f. 170-191.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Blendas poliméricas - Teses. 4. Blendas poliméricas - Reaproveitamento - Teses. I. Oréfice, Rodrigo Lambert, 1968-. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 620(043)

Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz e Vera.
Dedico também à memória da querida Tia Célia.

Agradecimentos

Foram anos intenso aprendizado e amadurecimento. Agradeço a Deus por me ajudar na superação e proporcionar a oportunidade e saúde para desenvolver este trabalho.

Agradeço ao orientador Rodrigo Lambert Oréfice pela orientação, dedicação, suporte técnico, paciência e muita compreensão. Por mais que eu agradeça, será pouco.

Aos membros da Banca Examinadora, professores Raphael Tobias, Daniel Pasquini, Patrícia Patrício e Andréa Franco, por terem atendido ao convite para analisar este trabalho, dispondo de seu conhecimento e tempo.

À minha mãe Vera e ao meu pai Luiz, pessoas mais importantes nesta minha jornada e responsáveis pelo que há de melhor em mim. Imensa gratidão pelo amparo nos momentos mais turbulentos. Agradeço também aos meus irmãos, meus cunhados e sobrinhos, pelo carinho e por ouvirem tantas vezes meus comentários a respeito deste trabalho.

Ao Luiz Rodrigo pelo companheirismo, pela presença, suporte emocional e incentivo constante.

A todos os professores do Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, assim como aos funcionários da UFMG, em especial à Cida.

Aos colegas Giuliano, Alberto, Anderson e às colegas muito amigas Cynthia e Renata.

Por fim, agradeço à FAPEMIG pela concessão de bolsa para execução do projeto e ao professor Thomas Graedel pela elaboração da metodologia da abordagem matricial para a Avaliação do Ciclo de Vida.

Muito, muito obrigada! *Gratias ago tibi valde!*

“La sapienza è figliola dell'esperienza”
“A sabedoria é filha da experiência”

Leonardo di Ser Piero da Vinci (1452 - 1519)

Sumário

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	6
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	11
2.1 Objetivo geral.....	11
2.2 Objetivo específico	11
CAPÍTULO 3: REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
3.1 Mandioca: do cultivo ao amido	12
3.1.1 Plantio da mandioca	12
3.1.2 Colheita e processo de extração do amido da mandioca	15
3.1.3 Uso da mandioca.....	17
3.1.4 Estrutura e propriedades.....	17
3.1.5 Produção e processamento do amido de mandioca.....	19
3.2 Produção de glicerol	20
3.2.1 A substância e origem.....	20
3.2.2 Produção do glicerol	21
3.3 Produção do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	22
3.3.1 Do petróleo bruto ao nafta.....	22
3.3.2 Craqueamento da nafta.....	24
3.3.3 Polimerização	26
3.3.4 Processamento por extrusão	28
3.3.5 PEBD e PEAD.....	30
3.4 Polietileno verde.....	31
3.5 Polímeros biodegradáveis a base de amido.....	32
3.5.1 Amido termoplástico.....	32
3.5.2 Extrusão e sopro com formação de filme de PEBD e <i>TPS</i>	33
3.6 Disposição dos biopolímeros	35
3.6.1 Classificação dos resíduos sólidos	35
3.6.2 Métodos para disposição final de biopolímeros como resíduos sólidos.....	36
3.6.3 Aterros sanitários	38
3.6.4 Biodegradação e compostagem	41
3.6.5 Reciclagem mecânica.....	43
3.6.6 Simbologia para classificação de polímeros recicláveis e reciclados	45
3.6.7 Acompanhamento de uma reciclagem mecânica	48
3.7 Preâmbulo da Avaliação do Ciclo de Vida	51
3.7.1 Histórico da ACV	51
3.7.2 Critérios de corte.....	54
3.7.3 Fases e princípios da ACV	55
3.7.4 Metodologia <i>Matrix Approaches to Abridged Life Cycle Assessment</i>	56
3.8 Reciclagem de blendas poliméricas biodegradáveis: técnicas de processamento e caracterização	58
3.8.1 Confecção das amostras para avaliação das propriedades mecânicas.....	60
3.8.2 Confecção das amostras tipo lâmina para ensaios	63
3.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	65
3.8.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	67
3.8.5 Comportamento dos fluidos	69
3.8.6 Reometria capilar.....	71
3.8.7 Correção de Rabinowitsch.....	74
3.8.8 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	75
3.8.9 Ângulo de contato.....	80
CAPÍTULO 4: METODOLOGIA	83
4.1 Abordagem Matricial da Avaliação do Ciclo de Vida Abreviado – metodologia de GRAEDEL	83

4.1.1	Objetivo e escopo da ACV	83
4.1.2	Abordagem Matricial da Avaliação do Ciclo de Vida	86
4.1.3	Formatação do objetivo e escopo	89
4.1.4	Análise do Inventário e Análise do Impacto	90
4.2	Primeira hipótese	92
4.2.1	Pré-manufatura	93
4.2.1.1	Amido de mandioca	93
4.2.1.2	Glicerol	99
4.2.1.3	Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	100
4.2.2	Manufatura	104
4.2.3	Transporte e embalagem	109
4.2.4	Uso e consumo	113
4.2.5	Descarte e Reciclagem	114
4.3	Segunda hipótese	120
4.3.1	Pré-manufatura, manufatura, transporte e embalagem	121
4.3.2	Descarte e reciclagem	121
4.4	Terceira hipótese geral	125
4.4.1	Pré-manufatura do PEBD	126
4.4.2	Manufatura	126
4.4.3	Embalagem e transporte	127
4.4.5	Uso e consumo	128
4.4.6	Descarte	129
4.5	Quarta hipótese	131
4.5.1	Descarte	133
4.6	Caracterização polimérica	139
4.6.1	Confecção das amostras para ensaio mecânico	139
4.6.2	Ensaio mecânico	142
4.6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	142
4.6.4	Calorimetria Exploratória diferencial - DSC	143
4.6.5	Reometria Capilar	143
4.6.7	Ângulo de Contato	143
4.6.6	Análise Dinâmico Mecânica - DMA	145
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES		146
5.1	Comparação dos resultados da Avaliação do Ciclo de Vida das 4 hipóteses	146
5.1.1	Pré-manufatura	146
5.1.2	Manufatura	147
5.1.3	Avaliação da embalagem e transporte	148
5.1.4	Descarte	149
5.1.5	Desempenho ambiental entre todas as hipóteses	151
5.2	Caracterização das amostras	154
5.2.1	Ensaio mecânico de tração	154
5.2.2	Análise por MEV	157
5.2.3	Análise DSC – Comportamento térmico	159
5.2.4	Reometria Capilar	161
5.2.5	Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	163
5.2.6	Ângulo de contato	165
CAPÍTULO 7: SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS		169
BIBLIOGRAFIA		170
ANEXO A		193
ANEXO B		194

Lista de Figuras

Figura 1: Desenho da planta mandioca.	13
Figura 2: Fluxograma do processo industrial de extração do amido de mandioca e as etapas onde há entrada de energia.	16
Figura 3: Fluxograma do processo industrial.	17
Figura 4: Estrutura da amilose e estrutura da amilopectina.	18
Figura 5: Fórmula do Glicerol.	20
Figura 6: Fluxograma de produção do biodiesel e tratamento de purificação do glicerol.	22
Figura 7: Esquema básico de uma refinaria de petróleo e suas frações.	24
Figura 8: Esboço da planta de processo do etileno- central de craqueamento do etileno.	25
Figura 9: Fórmula estrutural do etileno.	26
Figura 10: Fórmula estrutural do etileno e a do polietileno. Fórmula.	27
Figura 11: Principais etapas dos processos de produção do PEBD.	27
Figura 12: Descrição dos componentes de uma extrusora/injetora.	29
Figura 13: Descrição do processo de granulamento do PEBD.	30
Figura 14: Polietileno de alta densidade (PEAD) e Polietileno de baixa densidade (PEBD).	30
Figura 15: Esquema do processo de extrusão e sopro com formação de filme soprado.	34
Figura 16: Linha industrial de extrusão do filme soprado para polietileno.	35
Figura 17: Métodos de disposição final de biopolímeros como resíduos sólidos.	37
Figura 18: Fases metabólicas e grupos microbianos envolvidos no processo de transformação anaeróbia de resíduos orgânicos em aterros.	40
Figura 19: Processo de compostagem: fases, temperaturas, sólidos voláteis e pH.	42
Figura 20: Relação C/N nas diferentes fases da decomposição.	42
Figura 21: Símbolos para classificação de cada polímero e o selo SENAPLAS da ABIPLAST para qualidade de plásticos reciclados.	46
Figura 22: Principais selos certificadores de biodegradação vigentes no mundo.	47
Figura 23: Ilustração do fluxograma do processo de reciclagem na “recicladora.	49
Figura 24: Etapas de tratamento da ETE da recicladora.	50
Figura 25: Estágios do ciclo de vida do produto.	54
Figura 26: Esquema representativo da inter-relação entre as fases de ACV.	56
Figura 27: Ilustração esquemática de uma máquina injetora com as divisões em extrusão, injeção, molde e extração.	60
Figura 28: Foto ilustrativa da placa do molde de injeção.	61
Figura 29: Forma das cavidades que formam o conjunto corpo de prova e canais de distribuição.	61
Figura 30: Corpo de prova – seção retangular tipo I (dimensões em mm) e máquina de ensaio de.	62
Figura 31: Diagrama típico de PEBD tensão x deformação e propriedades mecânicas.	63
Figura 32: Prensa manual com placas aquecidas – marca SAGEC.	64
Figura 33: Preparo para a prensagem do amido termoplástico.	65
Figura 34: Desenho esquemático de um Microscópio Eletrônico de Varredura.	66
Figura 35: Princípio da DSC – diagrama ilustrativo.	68
Figura 36: Termograma DSC.	68
Figura 37: Curva típica de viscosidade x taxa de cisalhamento para um polímero a uma dada temperatura.	70
Figura 38: Esquema ilustrativo de um reômetro capilar.	72
Figura 39: Esquema representativo do comportamento reológico dos materiais.	76
Figura 40: Representação esquemática do equipamento EXSTAR DMS6100.	77
Figura 41: Representação esquemática da forma de medição do DMA.	78
Figura 42: Curvas DMA de elasticidade e cisalhamento típicas para o comportamento viscoelástico de um material.	79
Figura 43: Curvas DMA para módulo de armazenamento e $\tan \delta$	80

Figura 44: Forças adesivas e coesivas, ângulos molhantes e não molhantes.	81
Figura 45: Comparação de molhabilidade.	81
Figura 46: Medidor de ângulo de contato Digidrop modelo DGD inst DI.	82
Figura 47: Representação do molhamento antes e depois da adesão durante o procedimento para obter o ângulo de contato.	82
Figura 48: Exemplo do gráfico alvo para comunicação dos resultados da metodologia Avaliação Matricial do Ciclo de Vida.	89
Figura 49: Sistema fronteira da hipótese 1: amido de mandioca + glicerol + PEBD – matéria-prima, manufatura e biodegradação.	92
Figura 50: Misturador de câmara interna Termo Haake.	105
Figura 51: Moinho de facas da marca Kie.	105
Figura 52: Extrusora/sopro balão do LEPCOM e filme soprado de amido de mandioca + glicerol + PEBD.	106
Figura 53: Participação, por modal, na demanda energética do transporte.	112
Figura 54: Hipótese 2- amido de mandioca + glicerol + PEBD – matéria-prima, manufatura, reciclagem e biodegradação.	121
Figura 55: Hipótese 3: PEBD – matéria-prima, manufatura e aterramento.	125
Figura 56: Hipótese 4-PEBD – matéria-prima, manufatura, reciclagem e aterramento.	132
Figura 57: Redução no consumo de energia na cadeia de produção e uso de sacolas plásticas de vários tipos de PE, em função do aumento da taxa de reciclagem pós-consumo dos plásticos.	134
Figura 58: Redução nas emissões para o ar na cadeia de produção e uso de sacolas de PE, em função do aumento da taxa de reciclagem pós-consumo dos plásticos.	135
Figura 59: Redução (e aumento) nas emissões para a água na cadeia de produção e uso de sacolas plásticas de PE, em função do aumento da taxa de reciclagem pós-consumo dos plásticos.	136
Figura 60: Redução de resíduos sólidos na cadeia de produção e uso de sacolas plásticas de PE, em função do aumento da taxa de reciclagem pós-consumo dos plásticos.	137
Figura 61: Etapas adotadas para confecção dos corpos de prova de PEBD e PEBD + TPS.	140
Figura 62: Corpos de prova após injeção.	141
Figura 63: Amostras para ensaio de tração, amostras para caracterização e granulados após 1, 5 e 10 ciclos de extrusão de PEBD + TPS e PEBD.	141
Figura 64: Máquina de ensaio de tração.	142
Figura 65: Desenho fiel da ponta (garra de tração) DMS6100, e desenho esquemático detalhado.	145
Figura 66: Desempenho ambiental da geração de resíduos, uso de energia e escolha do material durante a pré-manufatura.	146
Figura 67: Desempenho ambiental da geração de resíduos, uso de energia e escolha do material durante a manufatura.	148
Figura 68: Desempenho ambiental da geração de resíduos, uso de energia e escolha do material durante a embalagem e transporte.	149
Figura 69: Desempenho ambiental da geração de resíduos, uso de energia e escolha do material durante o descarte das hipóteses 4 e 3.	150
Figura 70: Desempenho ambiental da geração de resíduos, uso de energia e escolha do material durante o descarte das hipóteses 2 e 1.	150
Figura 71: Comparação entre o desempenho ambiental das hipóteses 1, 2, 3 e 4.	151
Figura 72: Gráficos alvo do PEBD + TPS.	152
Figura 73: Gráficos alvo do PEBD.	153
Figura 74: Corpos de prova com 1, 5 e 10 ciclos de extrusão da blenda PEBD + TPS.	154
Figura 75: Detalhe da fratura da amostra de PEBD e da amostra de PEBD + TPS.	154
Figura 76: Gráficos de tensão x deformação das amostras ensaiadas.	155
Figura 77: Gráficos de tensão x deformação das amostras ensaiadas.	156
Figura 78: Micrografias obtidas por MEV das amostras de PEBD com 1, 5 e 10 ciclos de extrusão.	158

Figura 79: Micrografias obtidas por MEV das amostras de PEBD com 1, 5 e 10 ciclos de extrusão. As setas brancas apontam a distribuição do TPS.	158
Figura 80: Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento das amostras de PEBD e de PEBD + TPS.	160
Figura 81: Curvas de DSC obtidas durante o aquecimento das amostras de PEBD e de PEBD + TPS.	160
Figura 82: Gráfico da viscosidade x taxa de cisalhamento real para as amostras de PEBD e para as Blendas a 150°C.	161
Figura 83: Gráfico DMA para as amostras de PEBD (1 e 10 ciclos de extrusão), e para a blenda PEBD + TPS (1, 5 e 10 ciclos de extrusão): módulo de armazenamento x temperatura.	164
Figura 84: Gráfico DMA para as amostras de PEBD (1 e 10 ciclos de extrusão), e para a blenda PEBD + TPS (1, 5 e 10 ciclos de extrusão): tangente de perda x temperatura.	164
Figura 85: Imagens obtidas durante as medidas dos ângulos de contato para as amostras de PEBD e PEBD + TPS.	166

Lista de Tabelas

Tabela 1: Principais características da mandioca para uso industrial	15
Tabela 2: Classificação do resíduo sólido.	36
Tabela 3: Fases de degradação em aterro sanitário.	39
Tabela 4: Normas vigentes da ISO ABNT para Avaliação do Ciclo de Vida.	53
Tabela 5: Tipos de “cortes” em uma ACV.	55
Tabela 6: Fases da ACV.	55
Tabela 7: Matriz de Abordagens para a Avaliação do Ciclo de Vida Abreviada	86
Tabela 8: Hipóteses para a Avaliação do Ciclo de Vida.	91
Tabela 9: Categorias de Impacto de Ciclo de Vida normalmente utilizadas.	95
Tabela 10: Tipos de resíduos e o seu impacto ambiental nas operações do processamento da mandioca.	96
Tabela 11: Demonstrativo do custo energético para a produção de mandioca	97
Tabela 12: Ponderação da pré-manufatura do amido de mandioca.	98
Tabela 13: Impactos acumulados ao longo do ciclo de vida do glicerol purificado.	99
Tabela 14: Ponderação da pré-manufatura do glicerol.	100
Tabela 15: Categoria de energia para a produção do PEBD.	102
Tabela 16: Ponderação de resíduos sólidos para a produção de 1000kg de PEBD	103
Tabela 17: Ponderação da pré-manufatura do PEBD.	103
Tabela 18: Ponderação da pré-manufatura dos componentes da blenda PEBD, amido de mandioca e glicerol.	104
Tabela 19: Diferença de consumo de energia entre moinhos com a mesma capacidade de produção (360t/mês).	107
Tabela 20: Ponderação da manufatura TPS + PEBD.	109
Tabela 21: Matriz de transportes de cargas no Brasil.	110
Tabela 22: Malha rodoviária pavimentada e não pavimentada no Brasil.	111
Tabela 23: Consumo energético do transporte de cargas (em kJ/t.km).	112
Tabela 24: Ponderação da embalagem e transporte.	113
Tabela 25: Ponderação do uso e consumo do TPS + PEBD	114
Tabela 26: Classificação dos resíduos sólidos de PEBD e PEBD + TPS.	115
Tabela 27: Constituintes típicos do Biogás	117
Tabela 28: Ponderação da fase de descarte do TPS + PEBD- Hipótese 1	118
Tabela 29: Matriz de avaliação de produto ambientalmente responsável.	119
Tabela 30: Matriz semipreenchida da segunda hipótese.	121
Tabela 31: Ponderação da fase de reciclagem e descarte do TPS + PEBD	123
Tabela 32: Matriz de Abordagens para a Avaliação do Ciclo de Vida Abreviado.	124
Tabela 33: Ponderação da fase de pré-manufatura do PEBD.	126
Tabela 34: Ponderação da fase de manufatura do PEBD.	127
Tabela 35: Ponderação da fase de embalagem e transporte do PEBD.	128
Tabela 36: Ponderação do uso e consumo do TPS + PEBD.	128
Tabela 37: Ponderação do descarte do PEBD.	130
Tabela 38: Matriz de Abordagens para a Avaliação do Ciclo de Vida Abreviado.	131
Tabela 39: Matriz de Abordagens para a Avaliação do Ciclo de Vida Abreviado.	133
Tabela 40: Matriz de Abordagens para a Avaliação do Ciclo de Vida Abreviado.	138
Tabela 41: Matriz de Abordagens para a Avaliação do Ciclo de Vida Abreviado.	139
Tabela 42: Perfil de temperatura da matriz e da extrusora	140
Tabela 43: Perfil de temperatura da matriz e da extrusora	141
Tabela 44: Dados do ensaio de tração para o PEBD, para as blendas e os mesmos extrudados 5 e 10 vezes.	155

Tabela 45: Dados comparativos de DSC para as amostras de polietileno e as blendas durante o resfriamento e o segundo aquecimento.	159
Tabela 46: Constantes da Lei das Potências obtidas por reometria capilar	163
Tabela 47: Valores médios dos ângulos de contato medidos para todas as amostras.	165

Lista de Equações

Equação 1: Equação reológica do fluido newtoniano:	69
Equação 2: Lei das Potências:	70
Equação 3: Equação reológica do comportamento de fluxo no estado fundido:	71
Equação 4: Equação da queda da pressão no reômetro capilar:	73
Equação 5: Equação da pressão total:	73
Equação 6: Equação de Rabinowitsch:	75
Equação 7: CGRerp:	88
Equação 8: Equação para o cálculo do grau de cristalinidade:	159

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACV	Avaliação do Ciclo de Vida
ASTM	<i>American Society for Testing and Material</i>
BEKUM	<i>Berliner Kunststoff Machinem</i>
BPF	<i>British Plastics Federation</i>
C/N	Relação carbono/nitrogênio
CEMIG	Companhia Energética de Minas Gerais
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem.
CGRerp	Classificação Geral do Produto Ambientalmente Responsável
COV ou VOC	Compostos Orgânicos Voláteis.
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DMA	Análise Dinâmico Mecânica
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>
DMS	<i>Dynamics Mechanical Spectroscopy</i>
DMTA	<i>Dynamic Mechanic Thermal Analysis</i>
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ERPA	<i>Environmentally Responsible Product Assessment</i>
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
GANA	Grupo de Apoio à Normalização Ambiental
GEE	Gases de Efeito Estufa
GRAS	<i>Generally Regraded as Safe</i>
GWP	<i>Global Warming Potential</i>
ICV	Inventário do Ciclo de Vida
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
ISSN	Número padrão internacional para publicação seriada
LCA	<i>Life Cycle Assessment</i>
MEV	Eletrônica de Varredura
MRI	<i>Midwest Research Institute</i>
NBR	Normas Brasileiras
PA	Potencial de Acidificação
PAG	Potencial de Aquecimento Global
PCL	Policaprolactona
PDA	Potencial Depleção Abiótica

PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PU	Potencial de Eutrofização
RERP	Responsabilidade Ambiental de um Produto
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SETAC	<i>Society of Environmental Toxicology and Chemistry</i>
SGA	Sistema de Gestão Ambiental
TC	<i>Technical Committee</i>
TPS	<i>Thermoplastic Starch</i>
$\dot{\gamma}_w$	Taxa de cisalhamento verdadeira
E'	Módulo de Armazenamento
E	Módulo de elasticidade
E''	Módulo de perda
A	Área de atuação da força
Lo	Comprimento inicial
Lf	Comprimento final
ϵ	Deformação
σ	Tensão
F	Força
Δ Temperatura	Diferença de temperatura
Δ Tensão	Diferença de tensão
Δ Deformação	Diferença de deformação
Δ L	Diferença de comprimento
ΔP_f	Queda de pressão devido ao cisalhamento entre o pistão e a parede do reservatório.
ΔP_r	Aumento de pressão devido ao escoamento em que a velocidade e a pressão em um determinado ponto não variam com o tempo
ΔP_c	Queda de pressão no interior do capilar
ΔP_{en}	Termos de entrada
ΔP_s	Termos de saída (ΔP_s)
ΔP	Variação de pressão
ΔP_{es}	Termos de entrada e saída em conjunto
ΔP_s	Diferença devida às tensões normais
ΔP_c	Queda de pressão no capilar.
ΔP_e	Queda da pressão na entrada do capilar.
ΔH_c	Calor de fusão medido a partir das curvas de DSC
ΔH_m	Calor de fusão de uma amostra
ΔH	Calor de fusão
ΔP_0	Pressão de referência em qualquer plano de referência arbitrária
$\Delta \rho$	Diferença de densidade entre os fluidos

α	Pico mais alto da curva da tangente de perda
Tan δ	Tangente de perda
g	Aceleração gravitacional,
z	Altura vertical, acima do plano de referência
L/D	Relação comprimento/diâmetro
k	Consistência do material
ϕ	Fração do amido termoplástico
μ	Viscosidade Newtoniana
k	Consistência do material.
n	Índice da Lei das Potências.
η	Viscosidade de cisalhamento.
γ	Tensão interfacial
Xc	Grau de cristalinidade
T	Temperatura
Tc	Temperatura de cristalização
Tg	Temperatura de transição vítrea, ou <i>glass transition temperature</i>
Td	Temperatura de degradação
Tm	Temperatura de fusão, ou <i>melt transition temperature</i>
R	Raio do canal capilar
Pt	Pressão total.
Q	Vazão volumétrica

Resumo

Baseado na série das normas *ISO 14000*, este trabalho utilizou a metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) associada à *Matrix Approaches to Abridged Life Cycle Assessment*, para comparar o ciclo de vida de filmes finos soprados de PEBD e PEBD com amido termoplástico (TPS). Foi investigado também o grau de reciclabilidade do PEBD e de blendas com amido termoplástico após múltiplas extrusões. Tanto o polímero como a blenda polimérica foram abordados de duas maneiras, sendo uma englobando a pré-manufatura, manufatura, transporte, embalagem e aterramento, e uma segunda abordagem acrescida da fase da reciclagem. Em todas foram avaliados a escolha do material, consumo de energia, resíduos líquidos, sólidos e gasosos. A coleta de dados, como imperam as normas, seguiu uma extensa pesquisa bibliográfica abrangendo áreas multidisciplinares, intensa coleta de dados com pesquisadores e empresas fabricantes do maquinário utilizado. Para comprovar a viabilidade de utilização e reciclagem dos materiais em estudo, amostras tanto de PEBD como PEBD + TPS foram submetidas a ciclos de 1, 5 e 10 extrusões e analisadas por ensaios mecânicos de tração, microscopia eletrônica, calorimetria exploratória diferencial, reometria capilar, análise dinâmico mecânica e ângulo de contato. Os resultados obtidos mostraram um desempenho ambiental superior das blendas de 12% quando recicladas e aterradas em comparação ao PEBD. Além disso, as blendas submetidas a múltiplas etapas de extrusão não exibiram alterações drásticas de propriedades, indicando alto grau de reciclabilidade, similar ao do PEBD puro. Estes resultados combinados mostraram a utilidade e viabilidade de se promover a reciclagem de blendas contendo polímeros naturais como o objetivo de se gerar menos severos impactos ambientais.

Palavras-Chave: blendas poliméricas, Avaliação do Ciclo de Vida, reciclagem.

Abstract

Based on the series of *ISO 14000* norms, this work employed the Life Cycle Assessment methodology (LCA) associated with Matrix Approaches to Abridged Life Cycle Assessment, to compare the life cycle of blown thin films of LDPE and LDPE and thermoplastic starch (*TPS*). Moreover, the recyclability of the LDPE and LDPE/starch blends were also investigated by submitting the materials to multiple extrusion cycles. Both the polymer and the polymer blend were studied in two ways: the first approach involved the pre-manufacturing, manufacturing, packaging and grounding, and the second approach also included the recycling phase. In both, the choice of material, energy consumption, solid, liquid and gaseous waste was evaluated. To proof the feasibility of the use and recyclability of the materials, samples of LDPE and LDPE/*TPS* were submitted to 1, 5 and 10 cycles of extrusions to simulate recycling steps, samples were characterized by mechanical tensile tests, electron microscopy, differential scanning calorimetry, capillary rheometer, dynamic mechanical analysis and contact angle. The results obtained from the LCA showed a superior environmental performance of blends of 12% when recycled and grounded in comparison to LDPE. The blends also exhibited a high degree of recyclability (that is, the absence of significant changes in properties over the reprocessing cycles) and comparable to that of pure LDPE. These combined results indicate the usefulness of promoting recycling steps involving blends containing natural polymers in order to generate less severe environmental impacts.

Keywords: polymer blends, Life Cycle Assessment, multiple extrusions.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

O mesmo aperfeiçoamento científico que gera melhorias na qualidade de vida humana, como saúde, educação e bem estar, pode causar desequilíbrios ambientais desnecessários e com consequências desastrosas. Este fato vai ao encontro da necessidade de compreensão da dinâmica de destruições ambientais, pois o fato de ser o homem um ser heterótrofo e fagótrofo, o leva à extrema dependência aos ciclos do ar e da água.

Ciente da necessidade em procurar alternativas, e assim melhorar o meio ambiente para manter sua própria subsistência, o consumidor adere ao uso dos chamados produtos ecologicamente corretos ou produtos verdes, confiando em rótulos de embalagem e apelos promocionais da indústria, muitas vezes auto intitulados ecoeficientes.

O plástico, mais especificamente as sacolas plásticas, acabam por ser um alvo natural para denominação de produto prejudicial ao meio ambiente, quer seja pela origem petroquímica ou sobrecarga nos aterros ao ser descartável.

Soluções paliativas, como a proibição de sacos plásticos em estabelecimentos comerciais, foram adotadas em algumas cidades, mas uma alternativa promissora e em expansão é o uso de sacolas biodegradáveis, ressaltam DE (2014) e GRABOWSKI *et al.* (2015).

A priori, as sacolas plásticas, em sua maioria, são filmes finos soprados de Polietileno (PE), tornando-se potencialmente biodegradável quando associados a um polímero natural, no caso do objeto de estudo deste trabalho, Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) incorporado à sua composição amido de mandioca e glicerol. A definição para polímeros biodegradáveis usada neste trabalho é a da ASTM¹ D6400-12, definindo-os como “polímeros degradáveis, nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, como fungos, bactérias, fungos e algas de ocorrência natural”. A saber, de acordo com MAZZINI (2006), degradação é oriunda da ação química envolvendo uma ruptura molecular do material, diante do contato com determinada substância. *Opus citatum*, a decomposição, ou degradação da matéria

¹ ASTM- American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Testes e Materiais). É um órgão dos EUA de normalização, que desenvolve e publica normas técnicas para uma ampla gama de materiais, produtos, sistemas e serviços (ASTM, 2015)

orgânica, é a redução da matéria orgânica complexa ou substância simples, por meio de microrganismos, sendo tanto aeróbicos como anaeróbicos.

A biodegradabilidade é um recurso altamente valorizado no ponto de vista ambiental em polímeros, mas não é o único. O projeto de um produto deve definir, desde o início, a escolha da matéria-prima desde a sua extração, a fabricação, distribuição, reciclabilidade, descarte final, e também que o produto cumpra sua função, ou seja, não tenha baixa resistência ao uso a que é destinado.

Para concepção de qualquer produto, extrair o mínimo de recursos naturais e gerar poucos resíduos é certo, mas não suficiente, como alegam COLTRO (2007) e TABONE (2010). Ao contrário de um parecer prematuro e simplista, biopolímeros² também requerem comprovação de que tanto suas emissões, como consequentemente seus impactos ambientais associados ao seu ciclo de vida (*e.g.* a extração, transporte e processamento, produção, como também transporte e distribuição, utilização, reutilização e manutenção, reciclagem e disposição final), são favoráveis do ponto de vista ambiental.

Como sintetizam DICKS e HENT (2015), GUINÉE (2001), GUINÉE *et al.* (2001) GUINÉE *et al.* (2002), GUINÉE *et al.* (2010), GRAEDEL (1997), GRAEDEL (2003), HERRMANN *et al.* (2014) KLINGLMAIR *et al.* (2013), PIZZIRANI *et al.* (2014) e WILLERS e RODRIGUES (2014), a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) quer seja de um produto, processo ou serviço, é uma avaliação sistemática, que quantifica os fluxos de energia e de materiais no ciclo de vida do objeto de estudo. Em especial, a matéria-prima de cada embalagem representa, em diferentes escalas de valores, variáveis dentro do ciclo de vida de cada produto, diante da ACV.

A ACV é regida pelas normas ISO³ 14.040 (2006) e ISO 14.044 (2006), e possibilita identificar qual material é ambientalmente mais impactante e qual fase do seu ciclo de vida é mais significativa neste ponto. Várias metodologias e ferramentas computacionais (*softwares*) foram desenvolvidas para otimizar o de cálculo da ACV. Para UNGER *et al.* (2009), muitos

² A definição de biopolímeros usada neste trabalho é a da ABNT NBR 15448-2 (2008), em que os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis" (*e.g.* milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, e mandioca).

³ ISO- *International Organization for Standardization* (Organização Internacional para Padronização). Entidade de padronização e normatização internacional.

softwares para ACV podem ser considerados de boa qualidade, além de serem muitos os estudos onde são aplicados devido à distribuição gratuita para fins acadêmicos. No entanto, é importante a interface com o usuário, que deve ser estruturada de forma clara e autoexplicativa, assim como a habilidade do mesmo para analisar os resultados. Também são várias as metodologias para os cálculos a serem processados para a ACV, lembram GUINÉE *et al.* (2002), GUINÉE *et al.* (2010). Estas metodologias trabalham com uma infinidade de modelos disciplinares e guias para selecionar um objetivo específico de sustentabilidade.

A metodologia eleita para este trabalho foi a de GRAEDEL *et al.* (1995), denominada *Matrix Approaches to Abridged Life Cycle Assessment* (Matriz de Abordagens para a Avaliação do Ciclo de Vida Abreviado), mas também conhecida como *Streamlined Life Cycle Assessments and Input-Output Analysis* (Avaliação do Ciclo de Vida e análises de insumo-produto simplificada) e *Environmentally Responsible Product Assessment (ERPA) Method* (Método de Avaliação de Produto Ambientalmente Responsável). Esta escolha foi devido principalmente ao fato de ser um estudo experimental, em laboratório, não um estudo de caso em uma fábrica onde pudesse obter dados reais sobre a produção das sacolas de PEBD e, sobretudo, dados sobre sacolas de PEBD + TPS. Acrescentando a este dado, devido à afinidade para com modelos disponível em relação a diferentes tipos de ciclo de vida, à transparência nos cálculos e na divulgação de resultados, como também à não dependência de um cálculo computacional e a bancos de dados desunificados.

A metodologia de GRAEDEL *et al.* (1995) aborda a escolha do material, consumo de energia, assim como também resíduos sólidos, líquidos e gasosos durante as etapas dos ciclos de vida do produto, no caso a pré-manufatura, manufatura, transporte e embalagem, uso e reciclagem. Esta estrutura metodológica facilita a comparação de ciclos de vidas idênticos de um produto, mas manufaturados com matéria-prima diferente, como é elaborado o presente estudo.

Fez-se aqui a comparação entre a Avaliação do Ciclo de Vida de filmes finos soprados de PEBD e da blenda⁴ PEBD com amido termoplástico, formado por amido de mandioca e glicerol. Ao amido termoplástico dá-se a abreviação de ATP, ou a abreviação em inglês de *Thermoplastic Starch*, *TPS*, como explicam ROSA e PANTANO (2003).

⁴O nome vem do inglês “*blend*”, que significa mistura. Uma blenda polimérica é uma mistura de polímeros, com a finalidade de obtenção de um material com características físicas e químicas específicas. ROSA e PANTANO (2003).

São avaliadas quatro hipóteses de estudo. Tanto a primeira, como a segunda hipótese, tem como alvo de estudo filmes finos soprados de PEBD + *TPS*, enquanto a terceira hipótese e a quarta hipótese, filmes finos soprados de PEBD. Porém, na primeira hipótese e terceira hipótese são avaliados as seguintes etapas do ciclo de vida: pré-manufatura, processo de transformação de filmes soprados finos, embalagem e transporte do produto e descarte em aterro. Já na segunda hipótese e na quarta hipótese, são as etapas da pré-manufatura, processo de transformação de filmes soprados finos, embalagem e transporte do produto, reciclagem e descarte em aterro.

Portanto, quanto à justificativa para sua realização, este trabalho se justifica pela importância dos resultados a serem gerados: Avaliação do Ciclo de Vida de filmes finos soprados de PEBD em duas hipóteses, uma incluindo a etapa da reciclagem e entrando novamente na cadeia produtiva, e por fim o aterro. Já a outra hipótese exclui a reciclagem, tendo o produto como destino final somente o aterro.

Diante de resultados positivos da ACV, salienta-se um questionamento decorrente deste trabalho quanto à eficiência operacional. Simplesmente não faz sentido ser um biopolímero comprovadamente ecológico, se há o seu descarte prematuro causado por falhas na resistência durante o uso a qual foi destinado, podendo causar perdas do produto acondicionado. Consequentemente, não é possível o reaproveitamento, tão pouco ser este material isento de especificações técnicas para ser reinserido no ciclo produtivo, ou seja, reciclável.

A origem desses problemas está na fase do projeto diante da concepção do desenvolvimento e na seleção dos materiais. Uma tática usada para minimizar o impacto ambiental é de massa ou volume da embalagem (redução do uso de materiais). É questionável até que ponto se pode reduzir a quantidade de matéria-prima, ou mesmo aumentar a fração biodegradável, sem colocar em risco a integridade do produto embalado. Assim, pode gerar um impacto ambiental superior ao do excesso de material.

Para o controle de qualidade e a frequente avaliação é evidente a necessidade de ensaios e análises. Este trabalho contempla caracterizações laboratoriais para avaliar a viabilidade de amostras de PEBD e da blenda. Ambos tipos de amostras produzidas foram submetidas a 3 processamentos (1 ciclo de extrusão e injeção, 5 e 10 ciclos de extrusão e injeção).

Assim sendo, neste trabalho pretendeu-se utilizar a Avaliação do Ciclo de Vida associada à metodologia da abordagem matricial de GRAEDEL *et al.* (1995), para investigar o grau de relevância dos impactos ambientais passíveis de serem gerados, tanto pela utilização de blendas poliméricas contendo polímeros naturais, como pela utilização de polímeros sintéticos derivados do petróleo. O efeito da inclusão da etapa de reciclagem nos impactos ambientais gerados pelo processamento, assim como o uso de blendas com polímeros naturais foi também estudado.

Por fim, o grau de reciclabilidade das blendas também foi investigado, no intuito de indicar se estes materiais, eventualmente de interesse ambiental, podem ser reprocessados sem reduções drásticas nas suas propriedades.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral identificar, inventariar e analisar tanto as entradas, como as saídas de energia e matéria-prima na produção de filmes finos soprados de PEBD e blendas de PEBD e amido termoplástico, através da metodologia de Abordagem Matricial para a Avaliação do Ciclo de Vida, desde a extração da matéria-prima até a disposição final, avaliando as emissões e consequentes impactos ambientais.

2.2 Objetivo específico

- Quantificar as entradas e saídas de materiais e recursos energéticos para a produção de PEBD, amido termoplástico e glicerol.
- Quantificar as entradas e saídas de materiais e recursos energéticos no processamento de filmes finos soprados de PEBD e blendas de PEBD e amido termoplástico.
- Aplicar a metodologia da Avaliação do Ciclo de Vida através da abordagem matricial para diagnosticar as emissões ambientais e consequentes impactos durante o ciclo de vida de filmes finos soprados de PEBD e blendas de PEBD e amido termoplástico desde a pré-manufatura, manufatura, transporte e embalagem, reciclagem e aterramento.
- Preparar blendas PEBD e amido termoplástico via processamento termomecânico.
- Simular ciclos de extrusão às blendas produzidas no intuito de simular condições de reciclagem.
- Caracterizar amostras de PEBD e blendas de PEBD e amido termoplástico submetidas a múltiplos ciclos de extrusão, assim como avaliar as propriedades mecânicas e dinâmico mecânicas.

CAPÍTULO 3: REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Mandioca: do cultivo ao amido

3.1.1 Plantio da mandioca

A mandioca cultivada (*Manihot esculenta* Crantz) pertence à classe das *Dicotiledôneas*⁵ e da família das *Euforbiáceas*⁶, sendo uma das poucas espécies do gênero *Manihot* que possui dupla capacidade para sintetizar amido nas folhas e armazená-lo nos tecidos de reserva, como descrevem OTSUBO e PEZARICO (2002), SILVA (2011) e CRUZ e PELACANI (1998).

A mandioca é considerada uma planta perene, ou seja, permanece por um longo período de tempo resistindo a muitas adversidades, como explica MAZZINI (2006). As raízes tuberosas (Cf. Figura 1) são visualizadas por volta dos três meses após o plantio. O número de raízes, onde é armazenado o amido, depende do genótipo, mas é extremamente influenciado pelo ambiente (*e.g.* temperatura, solo, fertilizantes), como explicam OTSUBO e PEZARICO (2002).

Para o cultivo da mandioca, é importante que os solos sejam profundos para boa circulação de ar e água (drenagem), de preferência solos arenosos, como relatam OTSUBO e PEZARICO (2002) e GOMES e LEAL (2003). Porém, a mandioca possui boa capacidade de desenvolvimento nos mais variados tipos de solo, o que inclui solos de baixa fertilidade.

Conforme citam OTSUBO e PEZARICO (2002), a planta supera os problemas quando há baixos teores de fósforo no solo, através de uma associação com microrrizas⁷. *Opus citatum*, em solos pobres de nutrientes, a planta reduz seu tamanho, mantendo a concentração desses nutrientes em nível considerado ótimo.

⁵ São plantas que possuem na semente dois ou mais cotilédones. Já estes últimos são as primeiras folhas que surgem dos embriões, de acordo com FULTON e ASHER (1997).

⁶ A Euforbiácea (*Euphorbiaceae*) é uma família botânica representada por 290 gêneros e cerca de 7500 espécies. Podem se apresentar como arbóreas, arbustivas, subarbustos e ervas com folhas alternas simples ou compostas estipuladas de acordo ELLINI *et al.* (2008).

⁷ Micorriza é uma associação mutualista não patogênica entre as raízes da planta e certos fungos do solo. Para sobrevivência e multiplicação dos fungos, a planta, através da fotossíntese, fornece energia e carbono, enquanto estes absorvem nutrientes minerais e água do solo, transferindo-os para as raízes da planta, estabelecendo assim a mutualista da simbiose, de acordo com ARAÚJO (1994).

Quanto à precipitação pluviométrica, ainda de acordo com OTSUBO e PEZARICO (2002) e GOMES e LEAL (2003), a planta idealmente deve ser cultivada em regimes hídricos com variação de 1.000 a 1.500 mm/ano, bem distribuídos. Em regiões tropicais, a mandioca é produzida em locais com índices de até 4.000 mm/ano. Mas, como pesquisou EL-SHARKAWY (2007), durante déficits hídricos prolongados, a mandioca tem grande adaptação à seca, recuperando-se rápido quando a água se torna disponível.

Como as raízes tuberosas da mandioca são destinadas à produção de farinha, fécula e outros produtos, como salientam AGUIAR (1982) e GOMES e LEAL (2003), a parte aérea, manivas (pedaços de ramas maduras) e folhas (Cf. Figura 1), é destinada para novos plantios, como também para alimentação humana e animal.

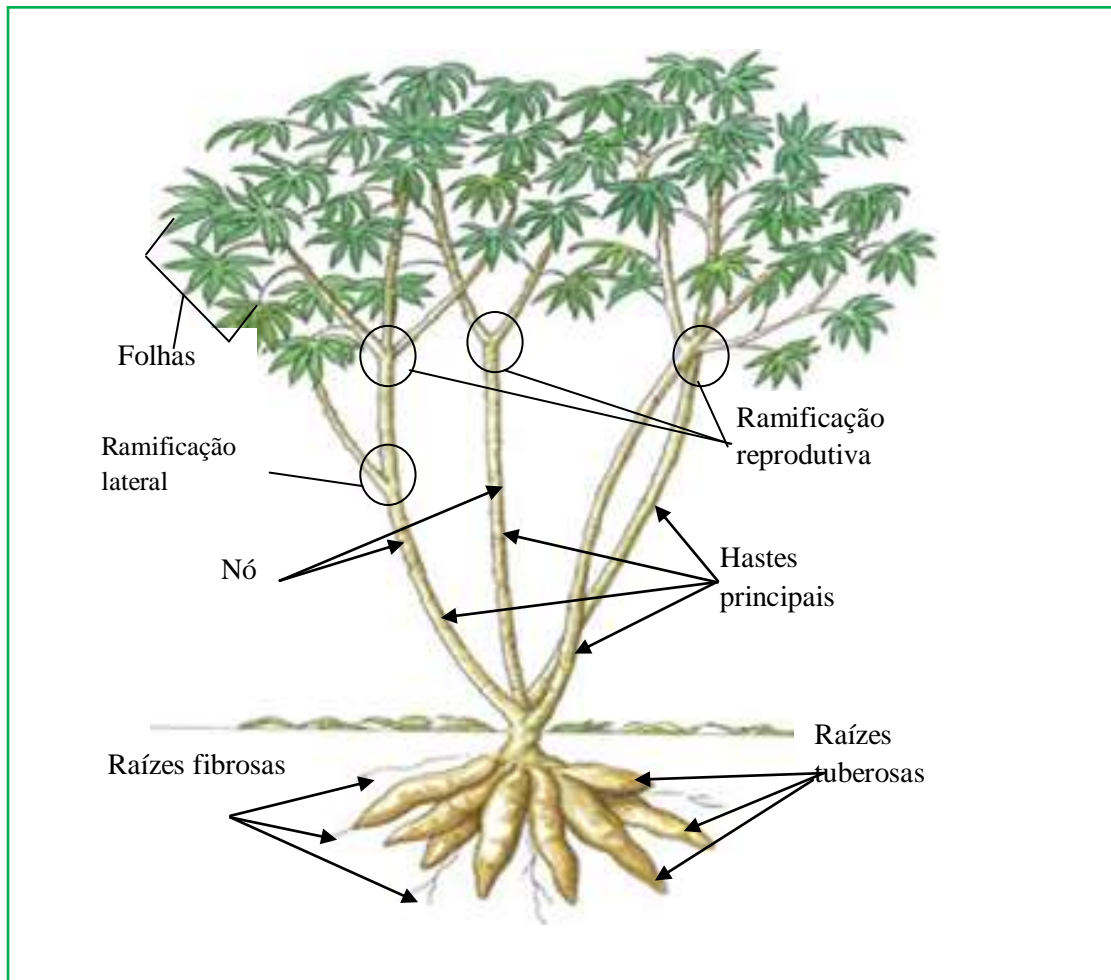


Figura 1: Desenho da planta mandioca.
Fonte: Adaptado de FIALHO e VIERIA (2011).

No pré-plantio, de acordo com ROMAN (2007), podem ser aplicados herbicidas, e o plantio pode ser feito manualmente ou de maneira mecanizada. Há o hábito por parte dos plantadores

de pisar sobre as manivas para distribuí-las horizontalmente em sulcos, e depois cobri-las com terra.

De acordo com GOMES e LEAL (2003), em média, para uma produção de 25 toneladas de raízes + parte aérea de mandioca, por hectare são extraídos 12 kg de N (nitrogênio), 27 kg de P (fósforo), 146 kg de K (potássio), 46 kg de Ca (cálcio) e 20 kg de Mg (magnésio). Como lembram AGUIAR (1982), EL-SHARKAWY (2007) e GOMES e LEAL (2003), o nutriente extraído em maior quantidade pela mandioca, o potássio, nos primeiros cultivos apresenta em sua aplicação pequenos efeitos, tornando-se mais evidente nos cultivos subsequentes. Mas, esse nutriente se esgota rapidamente após dois a quatro cultivos sucessivos na mesma área, sendo necessária a adubação potássica.

Segundo HOWELER *et al.* (2001), o esgotamento de nutrientes do solo pela produção da mandioca é muito menor do que o de outras culturas. Por outro lado, de acordo com OTSUBO e PEZARICO (2002), pelo fato dos solos brasileiros normalmente serem pobres em fósforo, a adubação fosfatada é de grande importância, mesmo este nutriente não sendo extraído em grande quantidade pela mandioca. Há uma prática denominada “calagem”, que consiste na aplicação de cal para correção da acidez do solo, com o objetivo de neutralização do alumínio e manganês, elevação dos teores de cálcio e magnésio e aumento da disponibilidade de nutrientes como o fósforo, como explicam OTSUBO e PEZARICO (2002).

Porém, como sugerem KORNDÖRFER e ANDERSON (1997), KORNDÖRFER e MELO (2009) e GOMES e LEAL (2003), o ideal é fazer uso das práticas conservacionistas, como a combinação de faixas de plantio de mandioca com outras culturas (*e.g.* milho, feijão e amendoim), ou também fazer plantio em consórcio (*e.g.* plantio de mandioca junto ao milho, ou mandioca junto ao feijão e algodão). Nos dois casos, de acordo com GOMES e LEAL (2003), cobrir o solo com vegetação morta ou compostagem, para proteção contra a erosão e conservação da umidade do solo.

Como ressaltam FIALHO E VIERIA (2011), a mandioca também apresenta o armazenamento de glicosídeos cianogênicos, que quando hidrolisados, liberam as moléculas de açúcar e cianidrina (ácido cianídrico - HCN) que confere toxicidade ao produto. Entre estes, o presente em maior quantidade é a linamarina (cianureto), no caso em 85%, que, em contato com enzima linamarase, libera ácido cianídrico (HCN). Nas raízes frescas excede 110 ppm, que

são chamadas “bravas” e destinadas à indústria, às quais são usadas neste trabalho. Quando apresentam toxidade abaixo de 110ppm, são conhecidos como mandiocas de mesa, “mansas”, macaxeiras e aipim.

De acordo com FIALHO e VIEIRA (2011), conforme mostrado na Tabela 1 são as seguintes especificações para definirem uma “boa” mandioca para a indústria.

Raízes	Pendúculo curto (filamento que liga a raiz à maniva-semente plantada), lenta deterioração pós-colheita, facilidade de colheita e descasque, pois são horizontais e lisas. Cor da película branca e elevado teor de amido. Resistência às principais pragas e doenças da região.
Solo	Topografia favorável ao plantio mecanizado, consorciação, tratos culturais, colheita e aproveitamento de manivas-sementes.
Características da cultura	Elevada à tolerância à seca. Curto período entre plantio e colheita. Rama com pequena distância entre os nós para aumento de rendimento de manivas-sementes. Crescimento inicial relacionado à cobertura do solo e ao controle de ervas daninha. Tolerância à poda, quando o objetivo for a colheita com dois ciclos.

Tabela 1: Principais características da mandioca para uso industrial

Fonte: adaptado de FIALHO e VIEIRA (2011)

3.1.2 Colheita e processo de extração do amido da mandioca

A colheita é uma das fases mais onerosas na produção de mandioca, com explicam FIALHO e VIEIRA (2011). Os métodos vão deste o manual, o mecanizado e o semi-mecanizado. Para fins industriais, a mandioca é colhida, de preferência e por ser mais produtivo, com dois ciclos vegetativos.

A Figura 2 mostra fluxograma do processo industrial de extração do amido de mandioca e as etapas onde há entrada de energia.

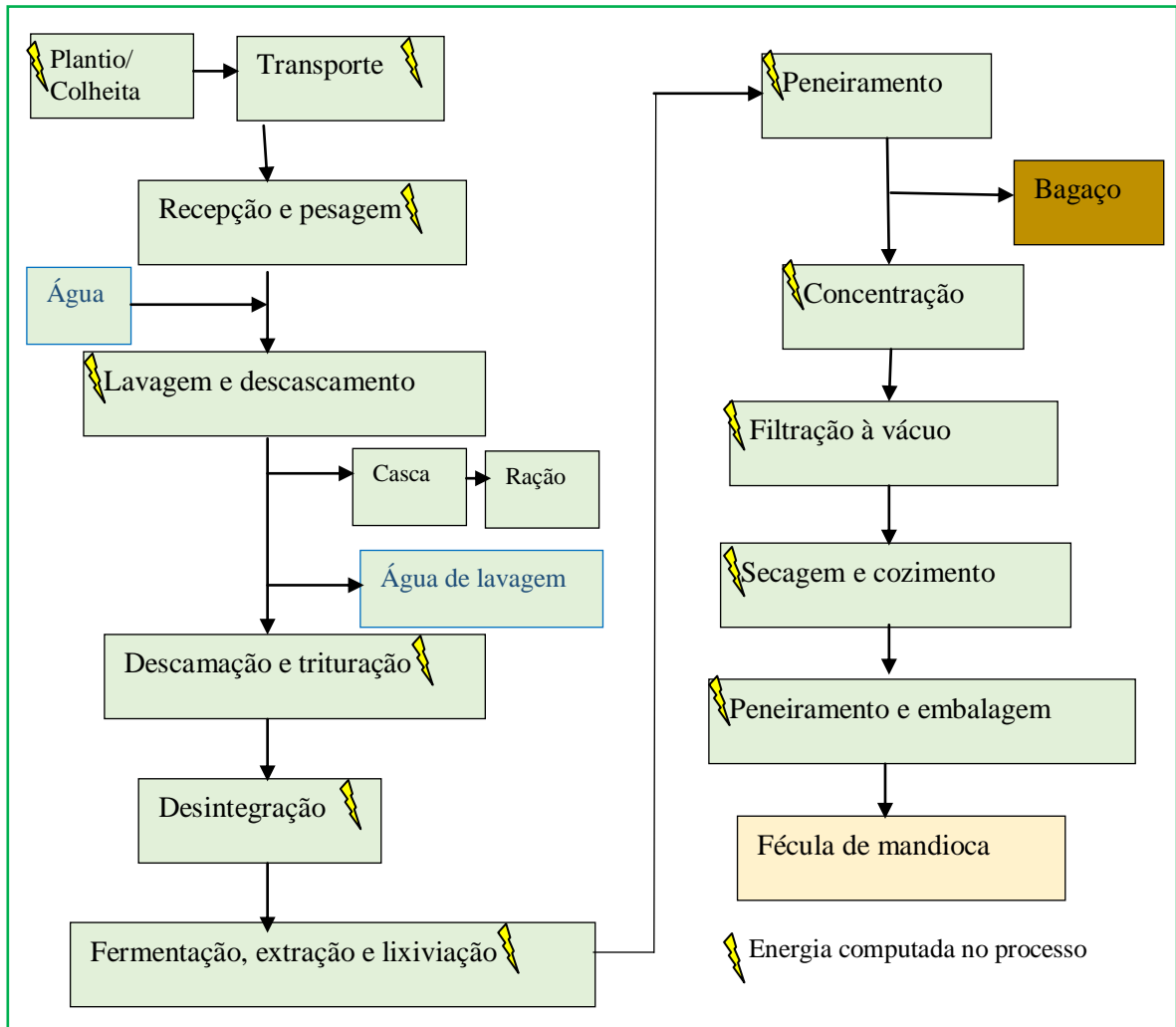


Figura 2: Fluxograma do processo industrial de extração do amido de mandioca e as etapas onde há entrada de energia.

Fonte: Adaptado de FIALHO e VIEIRA (2011) e NWEKE (1992).

Em suas pesquisas, LEBOURG (1996) desenvolveu para uma fecularia o balanço de massa no processamento de raízes de mandioca até a fécula, onde ficou constatado que cerca de um terço do amido presente na raiz é eliminado no bagaço. *Opus citatum*, para 1 (uma) tonelada de raiz de mandioca, há o rendimento de 25,5%, sendo 318,82 kg de amido.

3.1.3 Uso da mandioca

Em seu amplo uso, a fécula da mandioca, pode ser utilizada na forma fermentada, modificada e *in natura* (Figura 3). Neste estudo dos plásticos biodegradáveis, a fécula em foco é a fécula modificada.

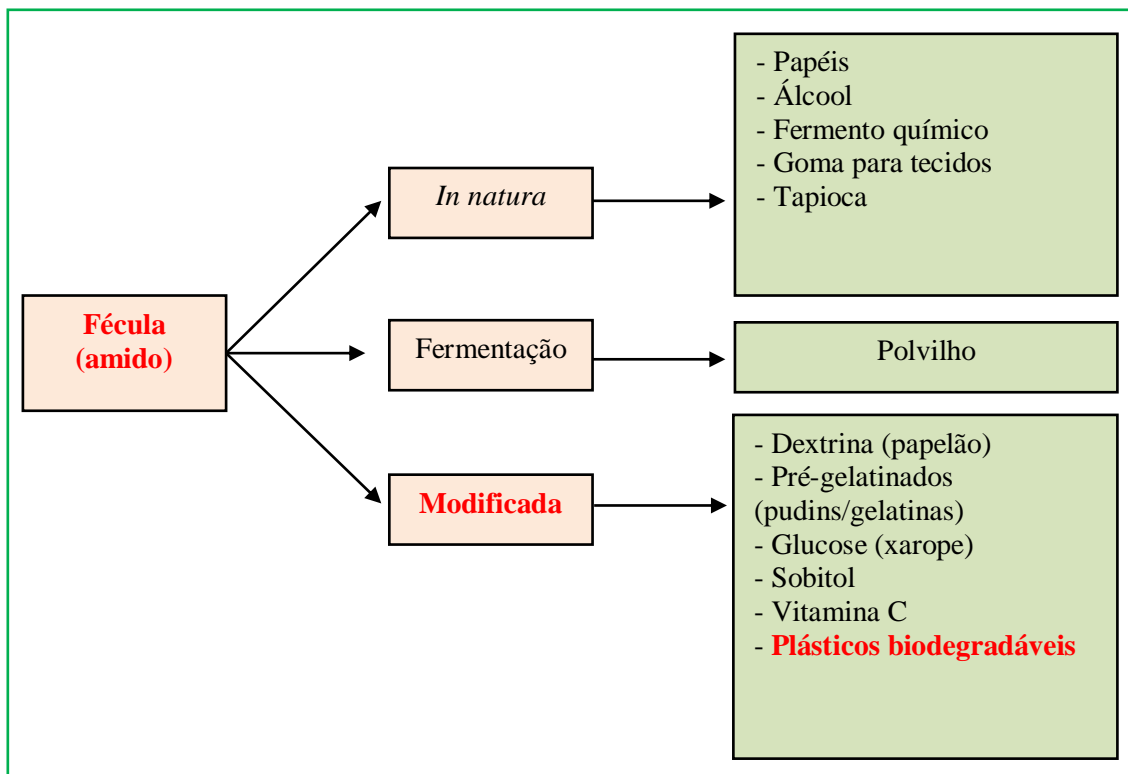


Figura 3: Fluxograma do processo industrial.
Fonte: FIALHO e VIEIRA (2011).

De acordo com a mais recente definição da ANVISA (1978) p.23, o amido é de um “produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais (sementes)”. Já a fécula é também um produto amiláceo, só que “extraído das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas)”. No entanto, apesar desta distinção, neste trabalho é usado “amido” e “fécula” como sinônimos, como visto em praticamente toda bibliografia consultada relacionada a polímeros naturais.

3.1.4 Estrutura e propriedades

O amido é representado pela fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot x(H_2O)$. A molécula do amido tem dois importantes grupos funcionais $-OH$ (susceptíveis a reações de substituição) e a ligação $C-O-C$ (susceptível à quebra de cadeia). Como descrevem ROSA e PANTANO (2003),

STEPTO *et al.* (2009) e PATEL *et al.* (2003), o amido é composto por dois polímeros. Um é denominado amilose, que é linear e solúvel em água fervente. O outro é denominado amilopectina e representa cerca de 80% da composição da massa, insolúvel em água fervente, responsável pela fração cristalina, ramificado, ou seja, possuem pequenos ramos (ou braços) ligados à cadeia principal do polímero, *Cf.* Figura 4.

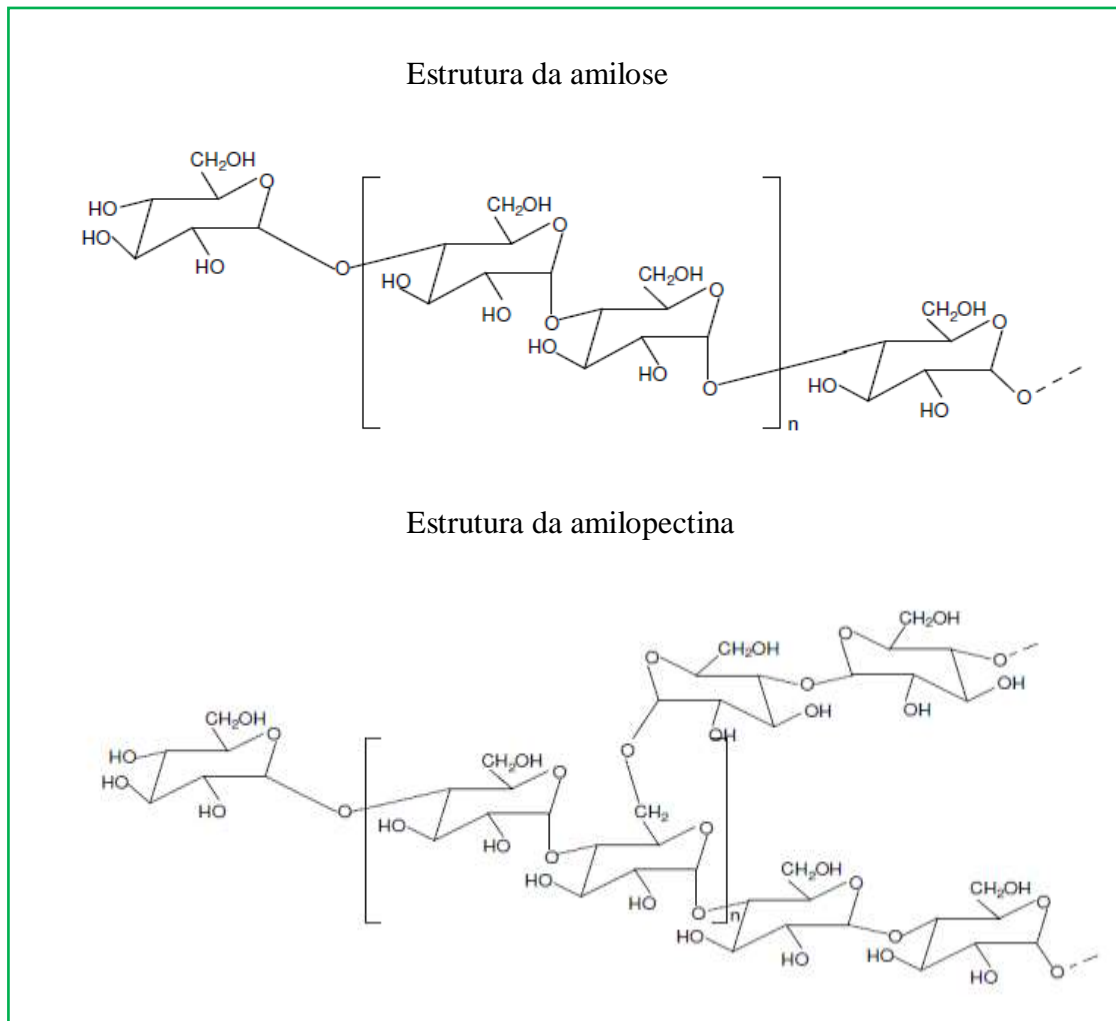


Figura 4: Estrutura da amilose e estrutura da amilopectina.
Fonte: BULÉON *et al.* (1998).

A amilopectina de acordo com PENG *et al.* (2007), mesmo sendo insolúvel em água fria devido às fortes ligações de hidrogênio, quando na presença de água e aquecimento, essa é incorporada à estrutura do grânulo e componentes mais solúveis, no caso a amilose, se dissociam e difundem-se para fora do grânulo. Este processo é denominado gelatinização, que causa um aumento da viscosidade do meio à qual atinge o seu máximo na T_{gel} (temperatura de gelatinização), quando os grânulos são totalmente quebrados e as regiões cristalinas desaparecem.

Altamente sensível à água, hidrofílico devido à presença dos grupos hidroxila, o amido tem seu uso limitado para desenvolvimento de materiais na indústria. Portanto, as modificações do amido visam proporcionar produtos com propriedades específicas para variados processos. Uma modificação química, como a acetilação, permite a preparação de um material termoplástico, de acordo com FRINGANT *et al.* (1998). Nesta modificação, parte dos grupos hidroxila dos monômeros de glicose é convertida em grupos -O- (etanoato).

3.1.5 Produção e processamento do amido de mandioca

HOWELER *et al.* (2011), SOUZA *et al.* (2013) estudaram o impacto ambiental e na biodiversidade da produção e processamento da mandioca. Os estudos englobam dados secundários de relatórios e trabalhos acadêmicos da Ásia, África, América Latina, Caribe, mas, o foco foi dado ao sul, nordeste e cerrado do Brasil, zona andina da Colômbia, sudoeste da Nigéria, leste e sul do Lago da Vitória na Tanzânia, nordeste da Tailândia, na ilha Java e Vietnã. Neste o estudo, independente do país, foi constatado pelos autores que o consumo de água para a produção de amido, varia dependendo da escala de processamento e do nível de sofisticação tecnológica, chegando à diferenciação de 21-76 m³ por tonelada de amido seco. HOWELER *et al.* (2011) completam que 85% desta água é descarregada como resíduo.

As águas residuais são ácidas, com alto teor de matéria orgânica (carboidratos solúveis e proteínas) e sólidos em suspensão (lipídios e carboidratos não solúveis - amido ou fibras de celulose), como explicam HOWELER *et al.* (2011). Também contém cianeto, bem como o dióxido de enxofre, se este for utilizado durante o processo de extração. O cianeto é liberado durante os processos de descasca, corte e esmagamento. *Opus citatum*, 40 a 70% do total de cianeto aparecem na água usada para lavar o amido a partir de tecido desintegrado, e cerca de 5 a 10% em resíduo fibroso, mas como o cianeto evapora rápido, esta fibra é utilizada na alimentação de animais.

3.2 Produção de glicerol

3.2.1 A substância e origem

De acordo com ANDRADE *et al.* (2004) e YILMAZ (2013), para o preparo do amido termoplástico é necessário que a estrutura cristalina do amido seja destruída, quer por trabalho mecânico, da pressão ou de calor, ou por adição de plastificantes, tais como glicerol (propano-1,2,3-triol). Este é comumente chamado de glicerina, no entanto, como esclarece ANDRADE *et al.* (2004), Cf. Figura 5.

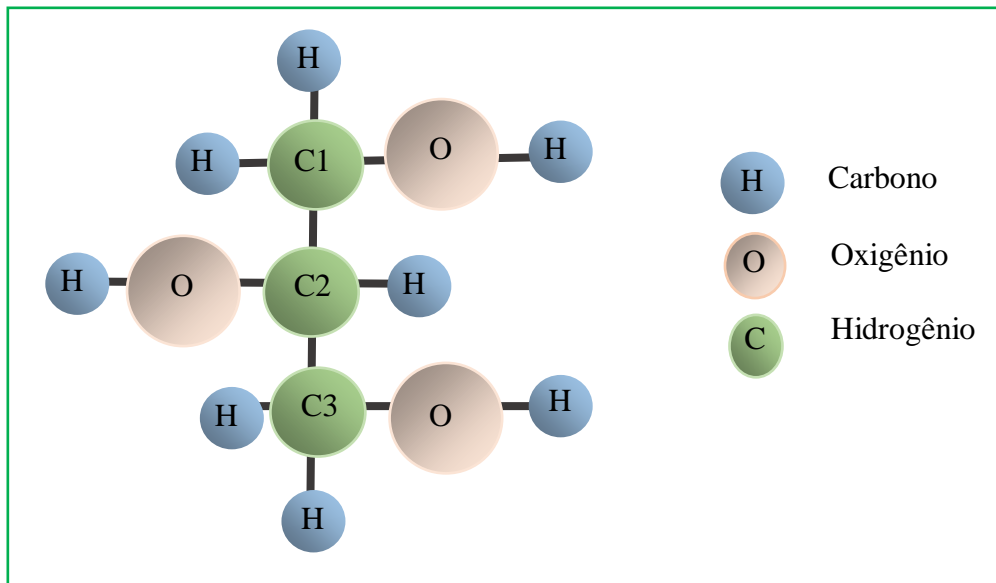


Figura 5: Fórmula do Glicerol.
Fonte: ANDRADE *et al.* (2004).

O glicerol, subproduto final na produção do biodiesel, como cita BOTERO e ALZATE (2013), foi descoberto pelo químico e farmacêutico sueco Carl Wilhelm Scheele em 1779. Explica ARRUDA *et al.* (2007), como o glicerol é uma substância atóxica, sem cor e odor, é considerado pela *Food and Drug Administration - FDA*⁸ (Administração de Alimentos e Medicamento dos Estados Unidos) como uma substância *Generally Regarded as Safe - GRAS* (Geralmente Classificadas como Seguras) sendo permitido em vários países como aditivo em alimentos.

⁸ O *FDA* é o órgão governamental dos EUA responsável pelo controle dos alimentos, medicamentos, equipamentos médicos, materiais biológicos, cosméticos e produtos derivados do sangue humano FDA (2014).

O biodiesel é uma fonte alternativa de energia para substituir as fontes convencionais e reduzir as emissões de gases de efeito estufa (GEE) e pode ser produzido através de diferentes óleos, como lembram ENNES *et al.* (2014), HICKS *et al.* (1991), RAMOS *et al.* (2011) e RIVALDI *et al.* (2007) o de palma, soja, dendê, girassol, amendoim, algodão, pinhão manso, babaçu, mamona dentre outros.

3.2.2 Produção do glicerol

O principal método de produção do biodiesel é a transesterificação. A figura de RIVALDI *et al.* (2007), Cf. Figura 6, mostra, simplificada, um fluxograma do processo de produção de biodiesel a partir de oleaginosas prensadas a frio. RAMOS *et al.* (2011) explica que o óleo vegetal após, filtrado, neutralizado e seco, é enviado a um reator. Neste, uma solução contendo catalisador alcalino e um álcool como metanol transesterifica o óleo, com a produção de ésteres metílicos e etílicos e coproduto, ou seja, o glicerol bruto, que apresenta, de acordo com RIVALDI *et al.* (2007), impurezas como água, sais, ésteres, álcool e óleo residual. Portanto, segue o tratamento ilustrado por RIVALDI *et al.* (2007): adição de ácido para remoção de sabão, precipitação de sais e separação de glicerol, neutralização de excesso de ácido, evaporação de álcoois e destilação.

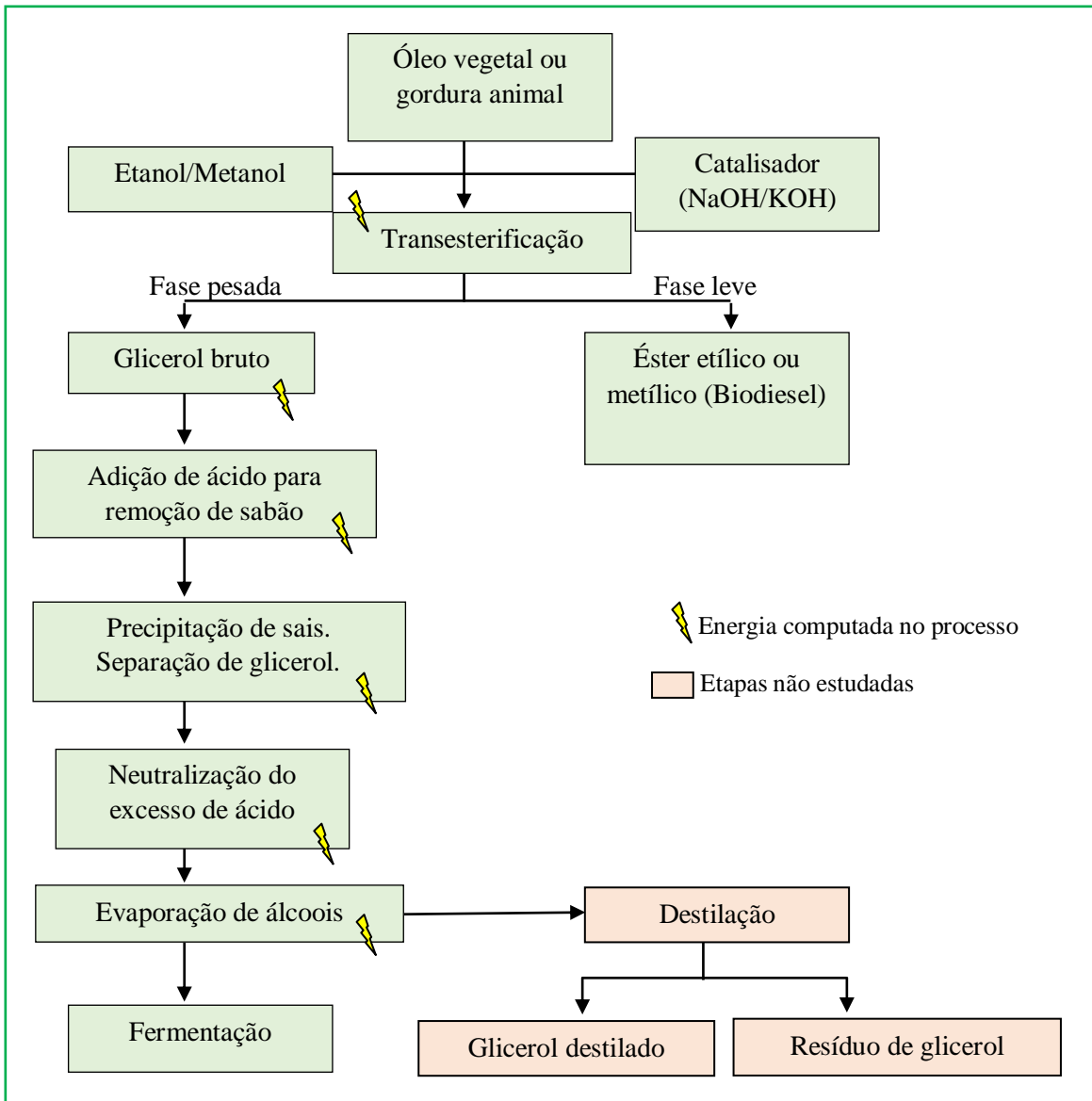


Figura 6: Fluxograma de produção do biodiesel e tratamento de purificação do glicerol.
 Fonte: RIVALDI *et al.* (2007).

3.3 Produção do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

3.3.1 Do petróleo bruto à nafta

Mesmo existindo diferentes formas de energia (*e.g.* mecânica, térmica, elétrica, química e nuclear), a fonte principal da sociedade moderna é a energia química acumulada nos combustíveis fósseis (*e.g.* petróleo, carvão, gás natural), para produção de polímeros sintéticos o petróleo é considerado como matéria-prima.

Etimologicamente, de acordo com FARAH (2012 p.5), petróleo significa “óleo de pedra ou óleo mineral”. Há mais de uma teoria para explicar a origem do petróleo, mas, ainda de acordo com FARAH (2012), a teoria mais aceita por ter maior comprovação científica, é a proposta por Karl Oswald Victor Engler e equipe descrita no Manual de Química Industrial. A proposta, como explicam FARAH (2012) e SARDELLA (2002), baseiam-se na teoria de que o petróleo origina-se da decomposição de animais e vegetais marinhos, principalmente na micro fauna, que soterrados formam um aglomerado, e assim são sintetizados por microrganismos em compostos ricos em carbono. Estas camadas orgânicas se misturaram aos sedimentos, formando então a rocha geradora, que proporciona a destilação do material orgânico em petróleo cru e gás natural. Com o passar do tempo, o óleo flui da rocha geradora e se acumula em rochas de calcário ou de arenito chamadas de rocha reservatório. Nesta teoria, de acordo com SARDELLA (2002), a extração do petróleo bruto inicia-se assim que é localizado o tipo certo de rocha. Posteriormente, o óleo extraído do interior da Terra passa por uma eliminação de areia e água, e assim transportado para uma refinaria, como mostrado na Figura 7.

De acordo com FARAH (2012) e NOVAES (2008), como o petróleo é formado por uma complexa mistura de compostos e estes possuem temperaturas diferentes de ebulição, o refino do petróleo é iniciado pela separação física das frações básicas por destilação atmosférica e a vácuo, de acordo com suas faixas de temperaturas de ebulição. De acordo com FARAH (2012), trata-se do processo físico e básico de uma refinaria de petróleo, que se inicia com a operação de pré-aquecimento e dessalgação, onde são removidos a maior parte da água emulsionada e os sais nela dissolvidos. Após esta etapa, o petróleo segue para a torre de fracionamento, onde são separados o gás combustível, a gasolina, a nafta, o querosene, o gasóleo, lubrificantes e óleos combustíveis (que chegam a cerca de 400°C de ponto final de ebulição).

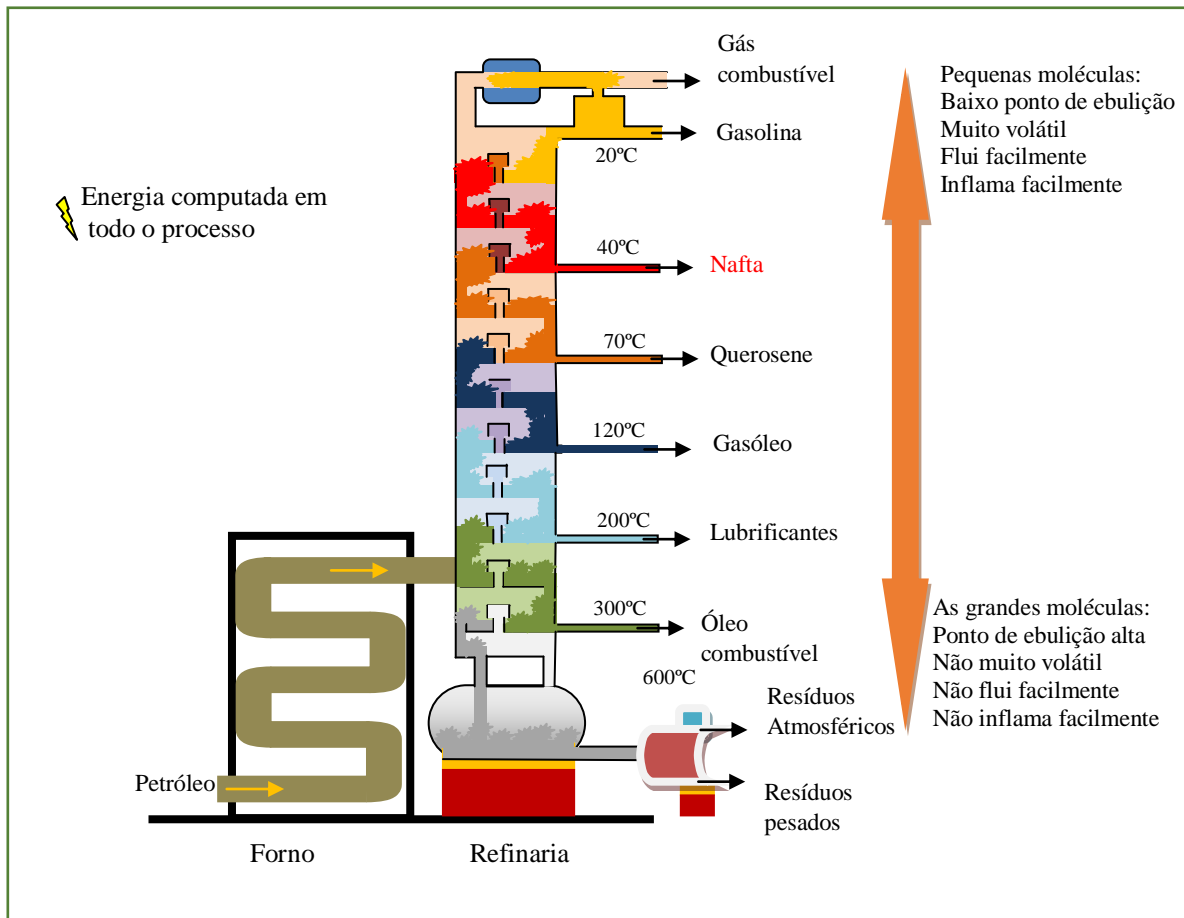


Figura 7: Esquema básico de uma refinaria de petróleo e suas frações.

Fonte: adaptado de FARAH (2012) e NOVAES (2008) e SARDELLA (2002)

3.3.2 Craqueamento da nafta

A nafta, como explica ECCHER *et al.* (2015), é uma mistura de hidrocarbonetos, volátil, inflamável e de odor característico. Após a nafta ser fornecida para as centrais petroquímicas, passa por uma série de processos, dando origem às principais matérias-primas da química, como por exemplo, o etileno.

De acordo com YEOCHUN⁹ (2014) e ECCHER *et al.* (2015), a planta de processo do etileno, é detalhada da seguinte maneira (Cf. Figura 8):

⁹ YEOCHUN NCC CO, LTD é uma empresa Coreana, fundada em 1999, que produz vários materiais da base da indústria petroquímica. YEOCHUN (2014)

- a) Unidade aquecida de craqueamento: a nafta é pirolisado com vapor de hidrocarboneto a uma temperatura de 800°C , produz alta pressão com o gás de craqueamento (do inglês *to crack*, quebrar), e depois vai para a unidade de têmpera.
- b) Unidade de têmpera: esta unidade esfria o gás craqueado vindo do forno de pirólise com óleo de arrefecimento, fraciona o óleo combustível pesado e o resfria atenuando com água. A substância neutralizada é enviada para a unidade de compressão.
- c) Unidade de compressão: fraciona e refina o gás craqueado.
- d) Unidade de fracionamento: esta unidade resfria a uma baixa temperatura o gás comprimido de alta pressão a uma temperatura superbaixa (-165°C), e usa as diferenças nos pontos de ebulição para fracionar etileno, propano, propileno, refinado de C4 e gasolina de pirólise (PG) e de hidrogênio.

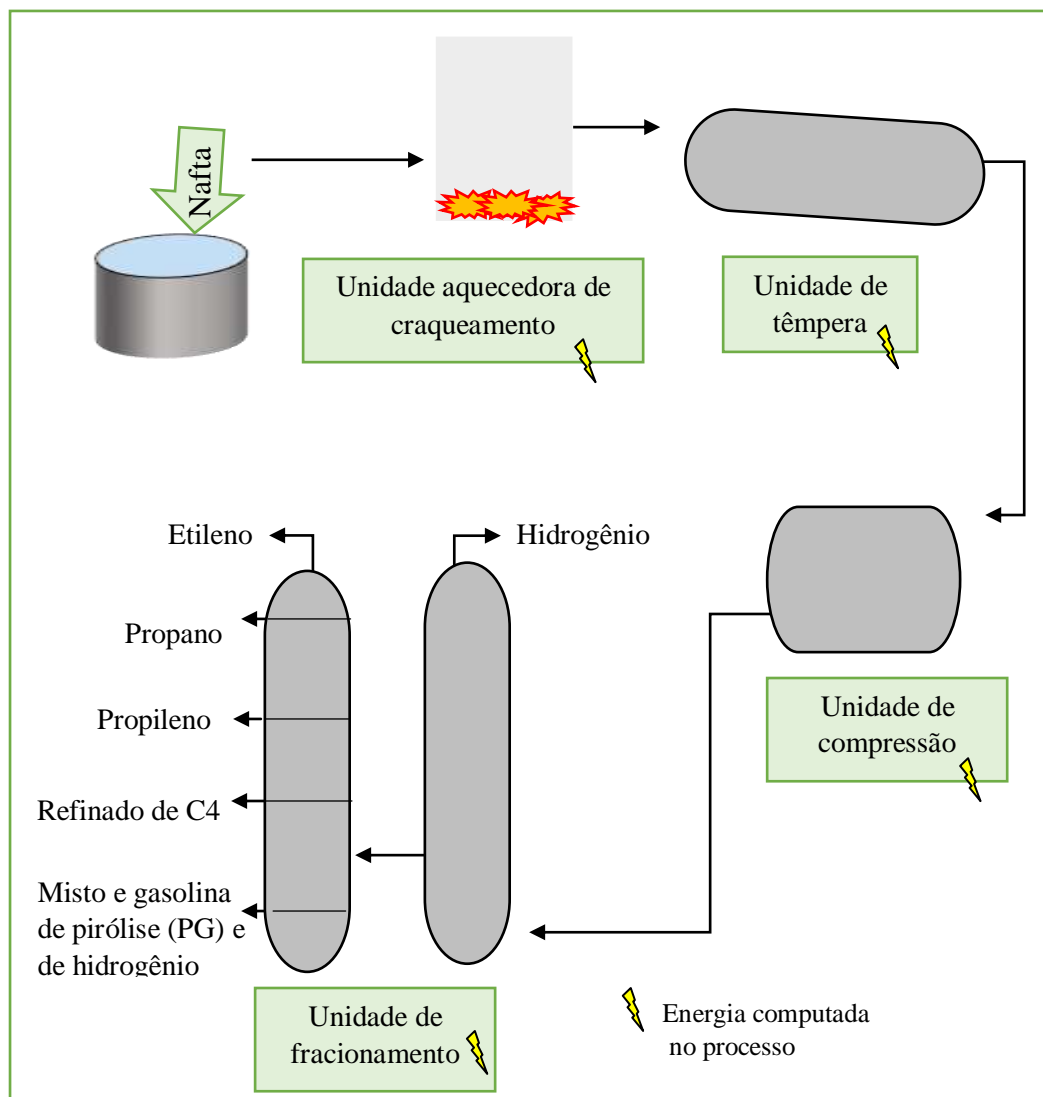


Figura 8: Esboço da planta de processo do etileno- central de craqueamento do etileno.
 Fonte: adaptado de YEOCHUN (2014).

A fórmula estrutural do etileno é mostrada da Figura 9.

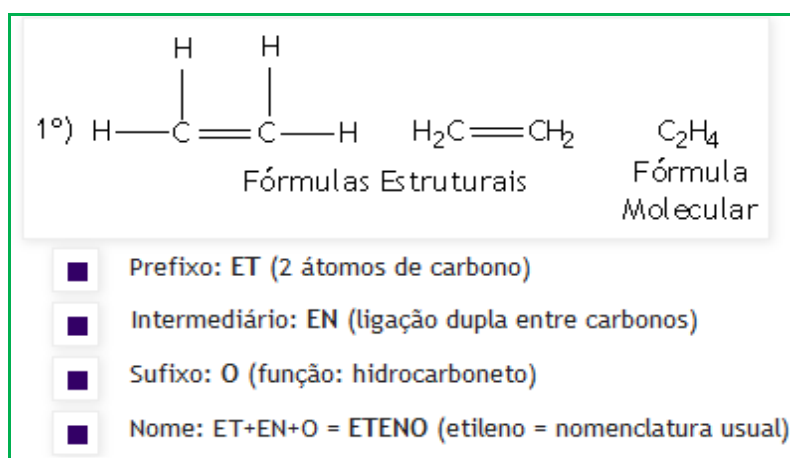


Figura 9: Fórmula estrutural do etileno.

Fonte: adaptado de ECCHER *et al.* (2015).

3.3.3 Polimerização

De acordo com PEACOCK (2000), inicialmente o polietileno era produzido a partir da decomposição de diazometano (CH_2N_2). Em 1933, a *Imperial Chemical Industries*¹⁰ (ICI), descobriu depois de um experimento da reação do eteno com o benzaldeído a alta pressão, uma substância parecida com cera branca depositada na parede do reator, qual foi denominado polímero de eteno. Em seus experimentos, Michael Perrin, cientista inglês que também participou do primeiro programa de bomba atômica britânico, mostrou em 1935 que traços de oxigênio presentes no reator formam peróxidos que se decompõem para iniciar a cadeia e, via radicais livres, iniciar o processo de polimerização. Como resultado, Perrin produziu um polietileno de material dúctil com temperatura de amolecimento em torno de 115°C , denominado de polietileno de baixa densidade. Karl Waldemar Ziegler e Giulio Natta, químicos que receberam o Nobel de Química de 1963, desenvolveram nos anos 50 um métodos de polimerização catalítica do eteno a baixas pressões e temperaturas, produzindo polietilenos cristalinos com densidades médias. Surgem então, diferentes processos e diversos tipos de polietileno como polietileno de alta densidade, copolímeros polares de polietileno, polietileno de baixa densidade linear e polietileno de ultra baixa densidade. A Figura 10 mostra a fórmula estrutural do etileno e a do polietileno.

¹⁰ Empresa química britânica que trabalhava com alimentos, polímeros, materiais eletrônicos, fragrâncias. Funcionou de 1926 a 2008, quando foi vendida para AkzoNobel e desmembrada. AKZONOBEL (2014).

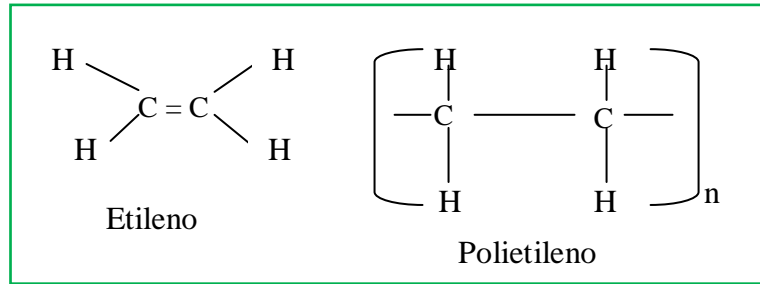


Figura 10: Fórmula estrutural do etileno e a do polietileno. Fórmula
 Fonte: PEACOCK (2000),

Como mostra o fluxograma da Figura 11, o etileno é a matéria-prima para o PEBD. O Polietileno (PE), com sua unidade repetitiva (-CH₂-CH₂-), é formado através da polimerização do eteno (C₂H₄). PEACOCK (2000) e ECCHER *et al.* (2015), explicam que, o polietileno pode ser produzido por poliadição induzida por radicais formados por agentes ou iniciadores (a alta pressão) ou via coordenação (a baixa pressão). A polimerização via radicais livres pode ser encontrada em diferentes processos, podendo ser conduzida em fase emulsão, suspensão ou solução. O PEBD é produzido em reatores (em autoclave agitada ou de tipo tubular) que operam a altas pressões (0,35 MPa), e altas temperaturas (na faixa de 150 a 300°C).

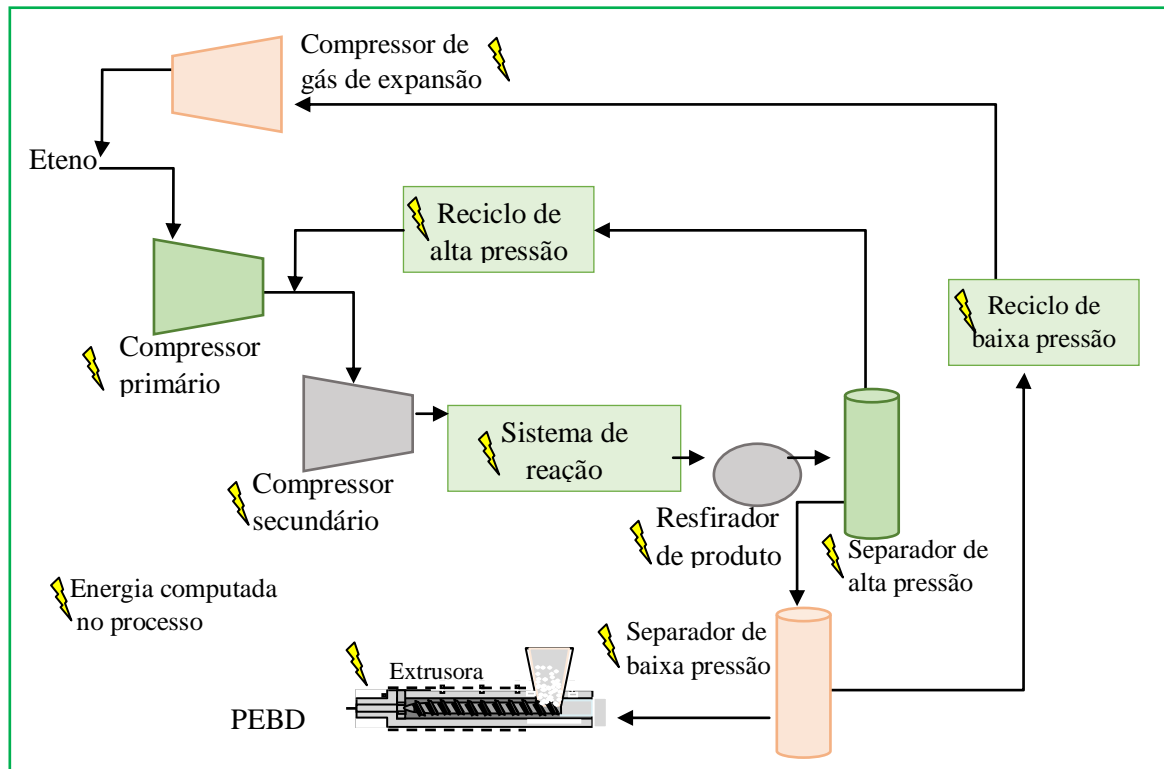


Figura 11: Principais etapas dos processos de produção do PEBD.
 Fonte: Adaptado de BORRUSO (2007), PEACOCK (2000) e ZHANG (1996)

Simplificadamente, de acordo com BORRUSO (2007), PEACOCK (2000) e ZHANG (1996), os processos de alta pressão para a produção de PEBD consistem nas etapas ilustradas na Figura 11. Nesta, a eteno na forma gasosa alimenta o compressor primário e em sequência o compressor secundário, onde é comprimido até a pressão de operação do reator.

Quando é usado o oxigênio como iniciador, este também é injetado na sucção de um dos compressores. Seguindo para o reator, são injetados os peróxidos orgânicos que dão início às reações para polimerização em cadeia do eteno. De acordo com ANDRADY (2003), a reação é altamente exotérmica (22 kcal/mol) e requer controle da temperatura, em especial em reatores em autoclave. Tanto o polímero, quanto o gás não convertido, passam pela etapa de resfriamento e seguem para um vaso chamado de separador de alta pressão (SAP), onde sofrem uma primeira separação. Uma parte, a corrente de topo, segue para o reciclo de alta pressão (e depois volta para o compressor secundário) e a outra parte, corrente de fundo, segue para um segundo vaso, chamado de separador de baixa pressão (SBP). Após o SBP, passam por uma segunda separação, em que a corrente de topo segue para o reciclo de baixa pressão (e depois para compressor do gás de expansão, entrando novamente no ciclo), e a outra parte, corrente de fundo, alimenta uma extrusora.

3.3.4 Processamento por extrusão

A extrusora, como explicam RAO e O'BRIEN (1998) e BEKUM¹¹ (2007), pode ser subdividida em motor, acionamento, canhão e rosca. O processo basicamente consiste em transportar o polímero sólido em um extrusor, por meio de um parafuso rotativo, fundir o sólido e homogeneizar através do mecanismo ilustrado na Figura 12. O parafuso da extrusora possui três “zonas”, cujas funções são: zona de alimentação, zona de compressão, e zona de homogeneização.

¹¹ Bekum é uma fábrica alemã de maquinário como extrusora e sopradoras, mas que também tem uma unidade em São Paulo (BEKUM, 2007).

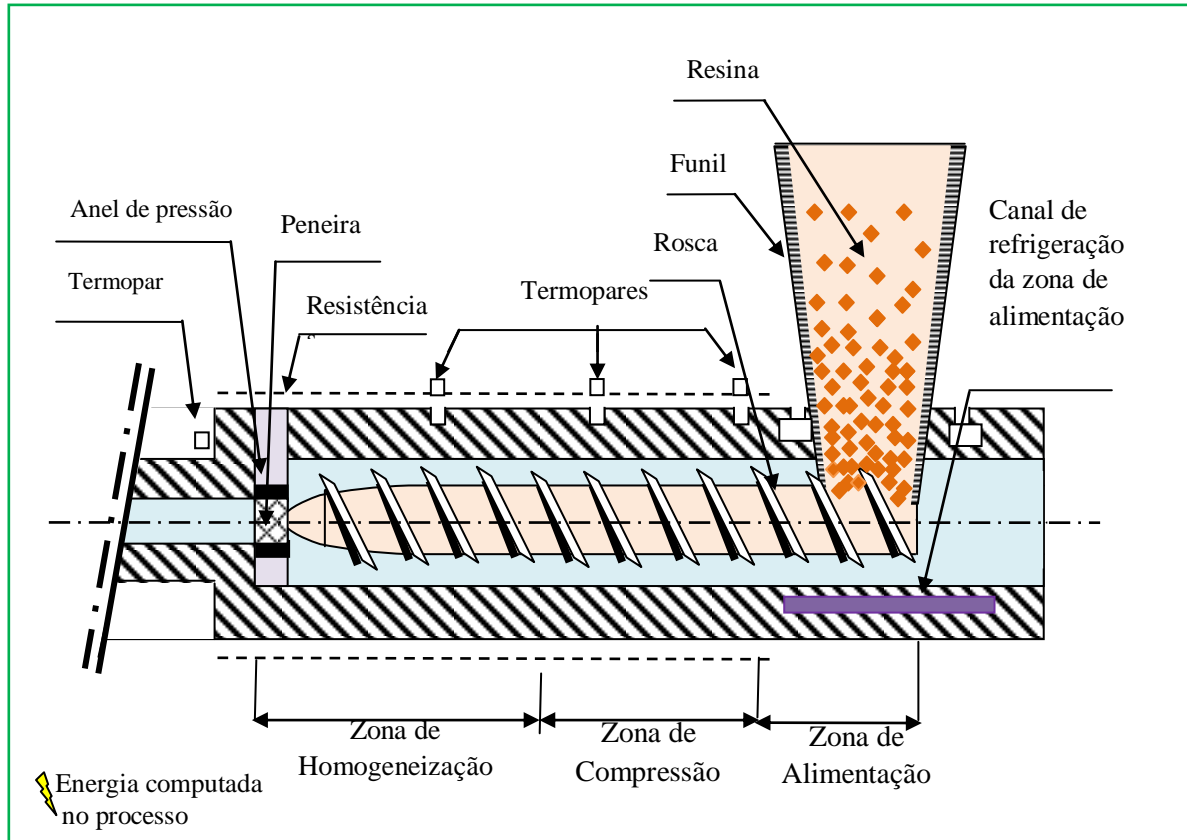


Figura 12: Descrição dos componentes de uma extrusora/injetora.
Fonte: adaptado de BEKUM, 2007.

As temperaturas de processamento e pressões, não podem ser muito elevadas, pois levam à degradação do material. Forma-se por uma matriz, na parte final da extrusora, uma massa plástica em forma de um “espaguete”. Este é encaminhado para um tanque de resfriamento com água. Segundo ANDRADY (2003), nas indústrias esta água é resfriada por uma máquina que retira calor a partir de um líquido através de um ciclo de compressão de vapor ou de refrigeração por absorção, denominado *chiller* (resfriador). Ao final, a água volta ao sistema de resfriamento por um circuito fechado. Resfriado, o “espaguete” é encaminhado para uma picotadora. Nesta são formados os grânulos e o produto é ensacado (Cf. Figura 13).

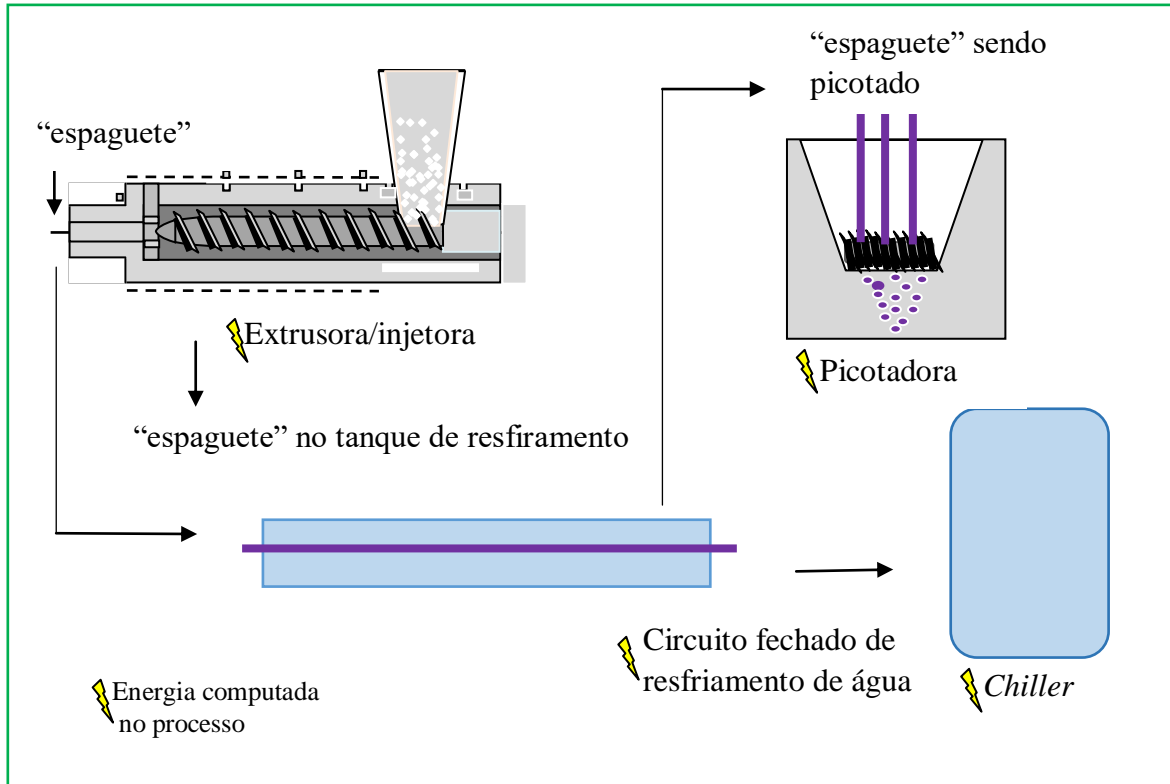


Figura 13: Descrição do processo de granulamento do PEBD.

Fonte: adaptado de ANDRADY (2003), BEKUM, 2007, PIRES (2010) e RAO e O'BRIEN (1998)

3.3.5 PEBD e PEAD

Em uma simples comparação, O PEBD é caracterizado por moléculas bem ramificadas, como ilustra a Figura 14. Já o PEAD é caracterizado por longas cadeias lineares que tem grande mobilidade e não possui ramificações. O PEAD, é produzido com um catalisador, a baixas pressões (menos de 3 MPa) e temperaturas de 40° a 150°C.

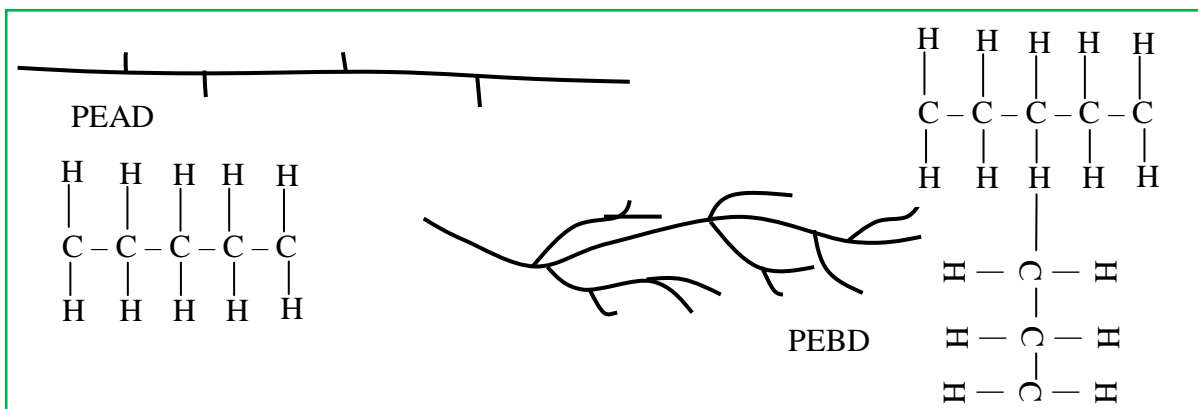


Figura 14: Polietileno de alta densidade (PEAD) e Polietileno de baixa densidade (PEBD).

Fonte: PEACOCK (2000).

3.4 Polietileno verde

Torna-se importante abrir parênteses neste trabalho para uma questão muito divulgada pelos meios de comunicação, e conseqüentemente um questionamento decorrente deste trabalho: a substituição dos plásticos fósseis pelos chamados plásticos verdes, mais especificamente o polietileno verde, também chamado de biopolietileno (BPEAD).

De acordo com BRASKEM¹²(2015), BRITO *et al.* (2011) e HEINZEN *et al.* (2011), o BPEAD possui estrutura semelhante ao polietileno petroquímico e é reciclável. A BRASKEM detém a tecnologia do polietileno verde, denominado *I'm green*TM (eu sou verde), sendo este não biodegradável.

Para obtenção do BPEAD, como explica BRASKEM (2015), é fermentado e destilado o caldo de cana que produz o etanol, e após desidratação é transformado em eteno e polimerizado em polietileno.

FARIA *et al.* (2009), divulgaram o resultado da ACV para o ciclo de produção do polietileno verde versus ciclo de produção polietileno petroquímico. O estudo indica a captura de 2,5 toneladas de CO₂ por tonelada de BPEAD produzido, enquanto o polietileno derivado do petróleo libera 2,5 toneladas de CO₂ por tonelada de polietileno.

No entanto, um grande empecilho para maior emprego do polietileno verde é eficiência do uso da terra para o plantio de cana de açúcar. De acordo com ZAMBANINI *et al.* (2014), para uma produção de um milhão de toneladas o polietileno verde são necessários mais de 16 milhões de hectares de plantação da cana-de-açúcar. Para o consumo somente no Brasil, no caso de uma substituição do PE petroquímico pelo verde consumiria cerca de 25% da área agrícola atual do Brasil. Portanto, como concordam HEINZEN *et al.* (2011) e ZAMBANINI *et al.* (2014), é uma inovação promissora, mas necessita de mais estudos relacionados à questão polêmica do uso de terras agricultáveis que deveriam produzir alimentos.

¹² Empresa produtora de Resinas termoplásticas com indústrias instaladas no Brasil, nos Estados Unidos e na Alemanha, BRASKEM (2015).

3.5 Polímeros biodegradáveis a base de amido

Os primeiros estudos relativos à biodegradação, de acordo com ROSA e PANTANO (2003), foram realizados com o intuito de retardar e prevenir o ataque de fungos, bactérias e outros organismos vivos nos polímeros sintéticos.

De acordo com AVÉROUS *et al.* (2001), PATEL *et al.* (2003) e STEPTO *et al.* (2009), os polímeros a base de amido foram introduzidos no mercado mundial na década de 80, época em que era o maior grupo dentro dos materiais biodegradáveis. No entanto, tiveram um impacto negativo, pois eram simples amidos termoplásticos (TPS) e blendas com degradabilidade incompleta.

Na escolha do amido, a mandioca, sendo uma das principais fontes comerciais de amido, como lembram BABETO *et al.* (2015), MALI *et al.* (2007), MALI *et al.* (2010), e MIRANDA e CARVALHO (2011), vem sendo bastante estudada para produção de embalagens por pesquisadores brasileiros, como é o caso deste trabalho. Para conciliar uma degradação mais rápida com as mais elevadas propriedades e processabilidade de polímeros sintéticos (como as poliolefinas), foram desenvolvidas blendas poliméricas de polímero sintético, no caso PEBD, com polímeros naturais, no caso, o amido de mandioca.

3.5.1 Amido termoplástico

A obtenção do amido termoplástico ocorre em presença de água, mas também pode ser associado a um plastificante. Os grãos de amido incham ao absorver água (através das ligações de hidrogênio dos seus grupos hidroxilas), mas ainda mantendo sua ordem e a forma de organização da estrutura, em um modelo ordenado, tridimensional e repetitivo de longo alcance, ou seja, cristalinidade.

De acordo com FRENCH (1984) e STEPTO *et al.* (2009), a cristalinidade sofre um processo progressivo de destruição à medida que as ligações de hidrogênio entre unidades adjacentes de glicose são rompidas. Com relação ao plastificante, de acordo com FRENCH (1984) e STEPTO *et al.* (2009), como o amido granular não possui característica termoplástica, é necessário destruir a estrutura originalmente semicristalina dos grânulos. Para isto, o amido deve ser submetido à presença de plastificantes, no caso o glicerol, combinado com energia

mecânica (pressão e cisalhamento) e térmica (90 a 180°C). Neste material fundido, as cadeias de amilopectina e amilose estão intercaladas, sendo destruída a estrutura semicristalina do grânulo. O material passa a ser denominado termoplástico (*TPS*), ou amido desestruturado ou ainda amido plastificado. Este processo, como enfatizam ACCIONELLI *et al.* (2012) e ANDRADE *et al.* (2004), HILL *et al.* (1993), deve ser realizado em um misturador de câmara interna com alto cisalhamento, ou mesmo em uma extrusora.

Ocorre inicialmente, como explicam ACCIONELLI *et al.* (2012) e BOUSMINA *et al.* (1999), devido ao carregamento do material, o aumento da resistência devido ao alto cisalhamento. Em um segundo momento, após a superação da resistência, o torque para o giro dos rotores da câmara interna diminui e o estado estacionário é atingido. Após a fusão do material, o torque aumenta rapidamente e em seguida é atingido um novo estado estacionário, sendo possíveis dois eventos: diminuição do torque, indicando a degradação do material, ou aumento do torque indicando a reticulação. Esta última, ou *crosslinking* (ligação cruzada), ocorre quando cadeias poliméricas (lineares ou ramificadas) são interligadas por ligações covalentes, como explicam ROSA e PANTANO (2003).

O amido termoplástico é picotado em um moinho, e preparado para a prensagem. De acordo com ACCIONELLI *et al.* (2012), a prensa é pré-aquecida em até 170°. Para a obtenção do filme soprado com a adição de PEBD, torna-se necessário que o termoplástico seja novamente granulado, e assim as duas matérias-primas submetidas ao processo de extrusão e sopro.

3.5.2 Extrusão e sopro com formação de filme de PEBD e *TPS*

O PEBD e o amido termoplástico, ambos granulados, são inseridos no alimentador da extrusora e depois o material homogeneizado passa pelo processo de sopro de filmes finos, como explicam KHOO e TAN (2010) e HUNEAUT e LI (2012). O processo consiste em inflar com ar a alta pressão um tubo extrudado, de maneira que possa expandir mais de 500% em direção circular e sofrendo uma orientação direcionada, como explicam De PAOLI (2008) e KHOO e TAN (2010). Esta orientação provoca tanto o alinhamento das cadeias poliméricas, como o aumento do grau de cristalinidade. As variáveis de processamento, bem como o teor de resina usado para a película a ser soprada determinam a qualidade e uniformidade do produto de filme, como completa ANDRADY (2003).

A Figura 15 apresenta o esquema do processo de extrusão e sopro com formação de balão.

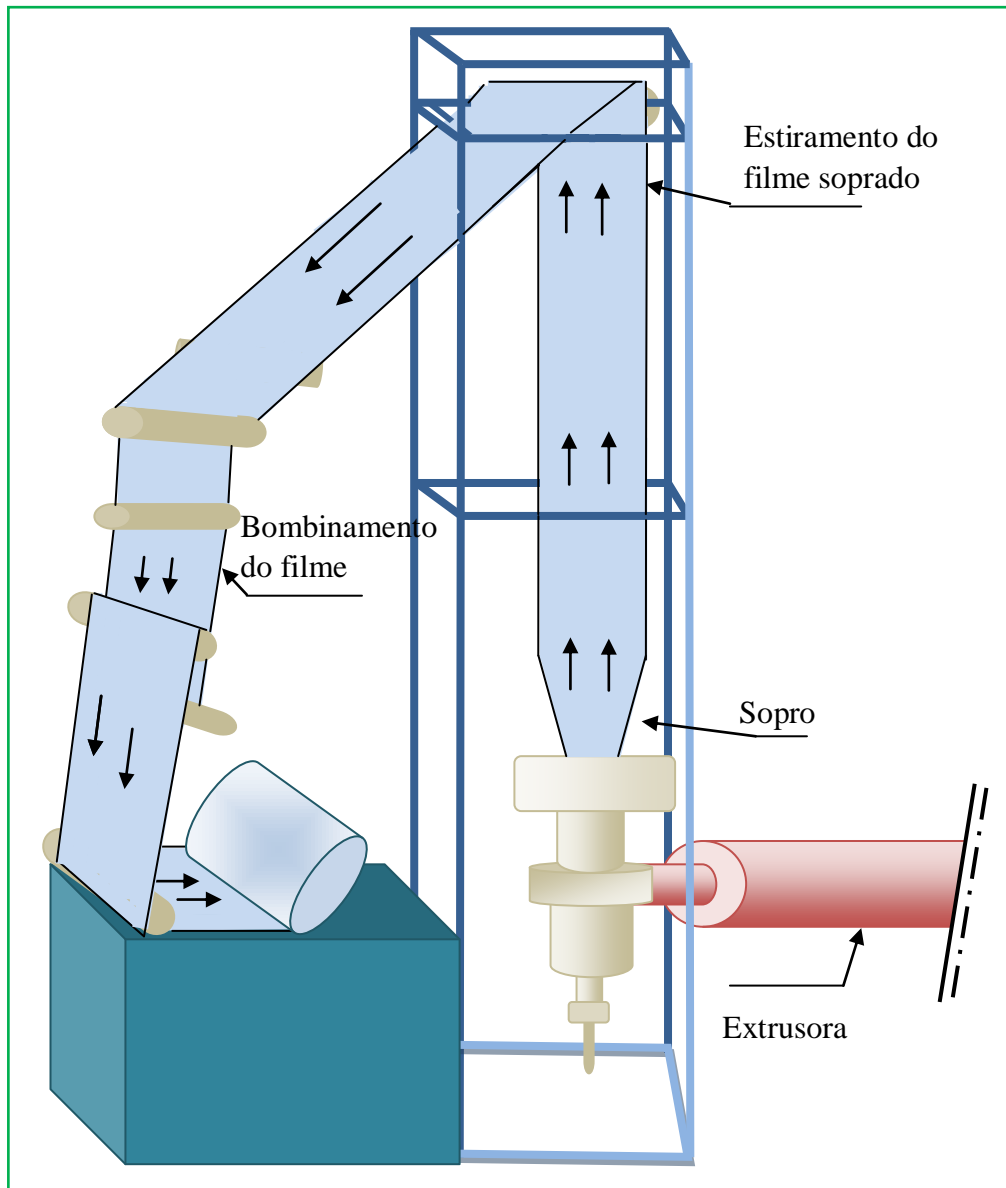


Figura 15: Esquema do processo de extrusão e sopro com formação de filme soprado. Fonte: adaptado de DE PAOLI (2008).

A Figura 16 mostra o processo industrial de filmes soprados balão, por exemplo, em uma produção de sacolas plásticas.

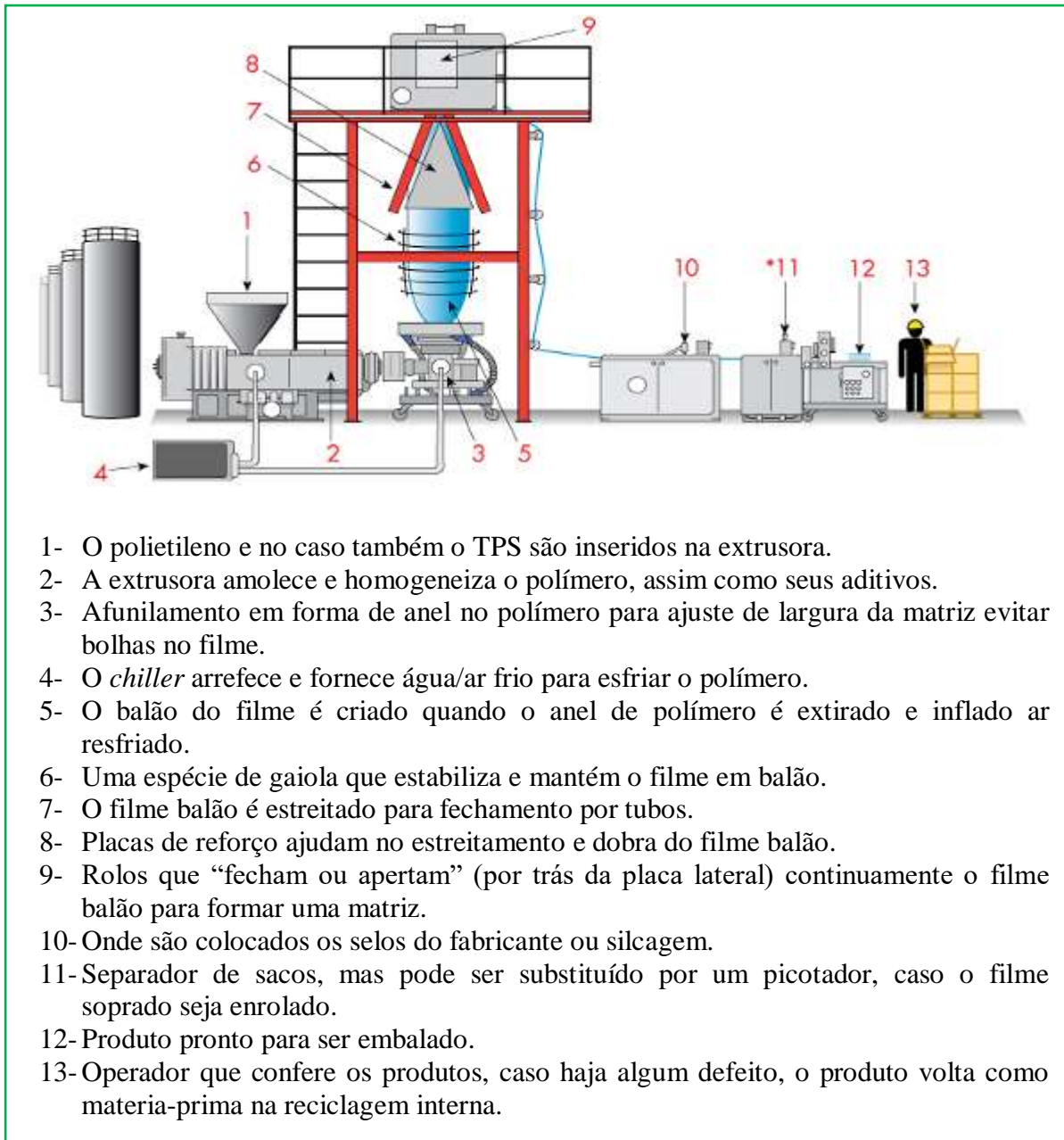


Figura 16: Linha industrial de extrusão do filme soprado para polietileno.

Fonte: INTERPLAS (2014)

3.6 Disposição dos biopolímeros

3.6.1 Classificação dos resíduos sólidos

Os resíduos sólidos, de acordo com COELHO (2008 p.2), são “materiais heterogêneos resultantes de atividades humanas e da natureza”, tidos como indesejáveis. Apesar de ser menor do que a dispersão dos resíduos líquidos e gasosos, o alto grau de dispersão no meio ambiente dos resíduos sólidos é o problema ambiental de maior impacto visual.

Há várias classificações para os resíduos sólidos, e a partir destas são escolhidas as melhores formas de descarte, como reforça COELHO (2008), quer seja visando à sustentabilidade, ou mesmo o lado financeiro, sendo este último não abordado neste trabalho.

A norma mais recente de classificação de resíduos sólidos, NBR 10004/2004, de acordo com a ABNT (2004), abrange vários tipos de classificações como natureza física, origem, riscos potenciais ao meio ambiente, perigos devido às suas propriedades físicas, químicas e infectocontagiosas, critérios de periculosidade, biodegradabilidade e outras. A Tabela 2 mostra as principais classificações relacionadas aos resíduos sólidos.

Classificação	Característica
Origem	Domiciliar, comercial, varrição e feiras livres, serviço de saúde e hospitais, portos, aeroportos, terminais ferroviários e rodoviários, industriais, agrícolas e construção civil.
Natureza física	Seco e molhado.
Riscos potenciais ao meio ambiente	Perigosos e não perigosos.
Grau de degradabilidade	Facilmente degradável (matéria orgânica), moderadamente degradável (papéis, papelão e material celulósico), dificilmente degradável (pedaços de pano, retalhos, aparas e serragens de couro, borracha e madeira), não-degradável (vidros, metais, plásticos, pedras, terra, entre outros).
Periculosidade	Inflamabilidade, corrosivo, reatividade, toxicidade, patogenicidade.

Tabela 2: Classificação do resíduo sólido.
Fonte: ABNT (2004).

3.6.2 Métodos para disposição final de biopolímeros como resíduos sólidos

A forma de disposição final dos biopolímeros como mostra a Figura 17, ou visam à eliminação deste, ou a obtenção de um novo produto ou subproduto.

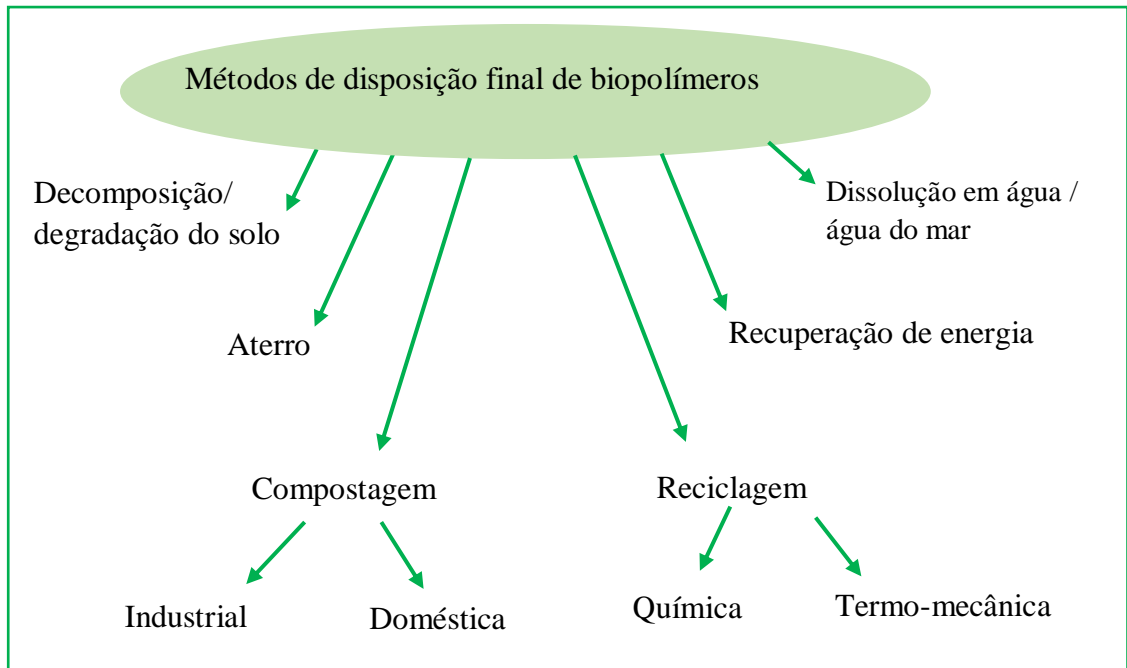


Figura 17: Métodos de disposição final de biopolímeros como resíduos sólidos.
 Fonte: Adaptado de EBNESAJJAD (2013) e ENDRES e RATHS (2011).

Para a eliminação do produto, de acordo com ENDRES e RATHS (2011) e EBNESAJJAD (2013), há o método da dissolução em água (ou água do mar), em que se usa a solubilidade dos poli(álcool vinílico) em água, para ocorrer a dissociação macroscópica. Outro também é o método de decomposição/degradação no solo que, ainda de acordo com ENDRES e RATHS (2011), EBNESAJJAD (2013) e NINGA *et al.* (2013), pode ser usado como opção para os produtos em aplicações agrícolas (*e.g.* filmes plásticos, embalagem de fertilizantes e herbicidas). A degradação em sistemas terrestres elimina a despesa de remoção dos resíduos dos materiais que foram armazenados na embalagem.

Já a recuperação de energia, como explica ENDRES e RATHS (2011), também chamada de queima com recuperação térmica, trata-se de uma tecnologia que reduz o volume do material sólido que seria depositado em aterro, ao mesmo tempo em que explora o conteúdo energético do material.

Contudo, neste trabalho será dada ênfase a três tipos de disposição final: aterro sanitário, biodegradação via compostagem e reciclagem mecânica interna e externa.

3.6.3 Aterros sanitários

A priori, em uma visão bem otimista, os resíduos sólidos, quando em seu último estágio, são encaminhados para aterros sanitários. Estes últimos, como salientam GABR e VALERO (1995), GOTTELAND (1995) e WALL e ZEISS (1995), funcionam como reatores biológicos heterogêneos, com componentes de entrada para alimentação, e como resíduos eliminam os líquidos lixiviados e o biogás. Os resíduos sólidos, de acordo com COELHO (2008), GABR e VALERO (1995), GOTTELAND (1995) e WALL e ZEISS (1995), podem ser metabolizados por vários microrganismos decompositores, como fungos e bactérias aeróbios e anaeróbios, que terão o desenvolvimento limitado pelas condições ambientais existentes.

Sintetizando, BIDONE e POVINELLI (1999), CASTILHOS *et al.* (2003), COELHO (2008) DE (2014), GABR e VALERO (1995), GOTTELAND (1995), GRISOLIA e NAPOLEONI (1996), HUBER *et al.* (2004), JOHANNESSEN (1999), KUMAR (2004) e WALL (1995), explicam que no metabolismo aeróbio, os microrganismos (bactérias, leveduras e fungos) se desenvolvem em presença de oxigênio molecular ou excepcionalmente incorporando elementos minerais (nitratos). No anaeróbio, o desenvolvimento dos microrganismos (bactérias e arqueas metanogênicas) é na ausência de oxigênio molecular.

Foram desenvolvidos vários estudos sobre as fases da degradação em aterros, iniciando por FARQUHAR e ROVERS (1973) com quatro fases e definido em cinco fases por POHLAND e HARPER (1985), sendo confirmado por BIDONE e POVINELLI (1999), CASTILHOS *et al.* (2003), COELHO (2008), GABR e VALERO (1995), GOTTELAND (1995), GRISOLIA e NAPOLEONI (1996), HUBER *et al.* (2004), JOHANNESSEN (1999), KUMAR (2004), RIBEIRO e LIMA (2000) e WALL (1995). As cinco fases são aqui descritas na Tabela 3 e as fases metabólicas e grupos microbianos envolvidos no processo de transformação anaeróbia de resíduos orgânicos em aterros são ilustradas na Figura 18.

Ajustamento inicial	Disposição dos resíduos nas células do aterro e acúmulo de umidade. Os microrganismos aeróbios degradam a matéria orgânica, gerando dióxido de carbono (CO ₂), hidrogênio (H ₂), água, energia (calor) e biomassa, como consequência, subsidência inicial do aterro. A cobertura de argila diminui produção de chorume ¹³ , e elimina a fuga de biogás ¹⁴ para a atmosfera. Mas, sem entrada de oxigênio, começam processos anaeróbios, e é gerado o metano.
Transição	Ambiente aeróbio para o anaeróbio, aparecimento de ácidos voláteis e a substituição de oxigênio por dióxido de carbono. Formação do chorume.
Formação de ácido	Processo de biodegradação anaeróbia, com bactérias anaeróbicas estritas e facultativas. Formação de ácidos orgânicos voláteis de cadeia longa, decréscimo de pH e complexação de espécies metálicas, liberação de nutrientes com N e P, hidrogênio. Altas concentrações de DBO ¹⁵ e DQO ¹⁶ .
Fermentação metânica	Transição da fase de formação ácida para a fase de fermentação metanogênica (cerca de 4 a 10 anos). Ácidos intermediários são consumidos pelas bactérias metanogênicas e convertidos em CH ₄ e CO ₂ . O pH retorna à condição tampão, potenciais redox, precipitação e complexação de metais, grande redução de DQO.
Maturação final	Estabilização da atividade biológica com inatividade, pois há escassez de nutrientes, conseqüentemente há a paralisação da produção de gás. O lixiviado permanece com concentrações mais baixas. Há aumento do potencial redox com o aparecimento de O ₂ e espécies oxidativas. A lenta degradação de frações orgânicas resistentes pode continuar com a produção de substâncias húmicas ¹⁷ .

Tabela 3: Fases de degradação em aterro sanitário.

Fonte: adaptado de FARQUHAR e ROVERS (1973), POHLAND e HARPER (1985), BIDONE e POVINELLI (1999), CASTILHOS *et al.* (2003), COELHO (2008), GABR e VALERO (1995), GOTTELAND (1995), GRISOLIA e NAPOLEONI (1996), HUBER R. *et al.* (2004), JOHANNESSEN (1999), KUMAR (2004), RIBEIRO e LIMA (2000) e WALL (1995).

¹³ De acordo com MAZZINI (2006), chorume é um líquido malcheiroso e escuro e altamente poluente. É constituído por ácidos orgânicos e substâncias solubilizadas por meio das águas de chuva que infiltram no aterro.

¹⁴ O biogás, como explica COELHO (2008), compreende gases em grande quantidade, como é o caso dos gases principais (CO₂, H₂S, CH₄), como os traços de gases, ou seja, em pequena quantidade.

¹⁵ De acordo com VON SPERLING (1995), DBO é a Demanda Bioquímica de Oxigênio, ou seja, é parâmetro que mede a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar a matéria orgânica.

¹⁶ De acordo com VON SPERLING (1995), DQO Demanda Química de Oxigênio: parâmetro que mede a quantidade de matéria orgânica suscetível de ser oxidada por meios químicos que existam em uma amostra líquida.

¹⁷ Substâncias húmicas, de acordo com MAZZINI (2006), é a fração orgânica mais estabilizada do solo, constituindo a reserva orgânica do solo.

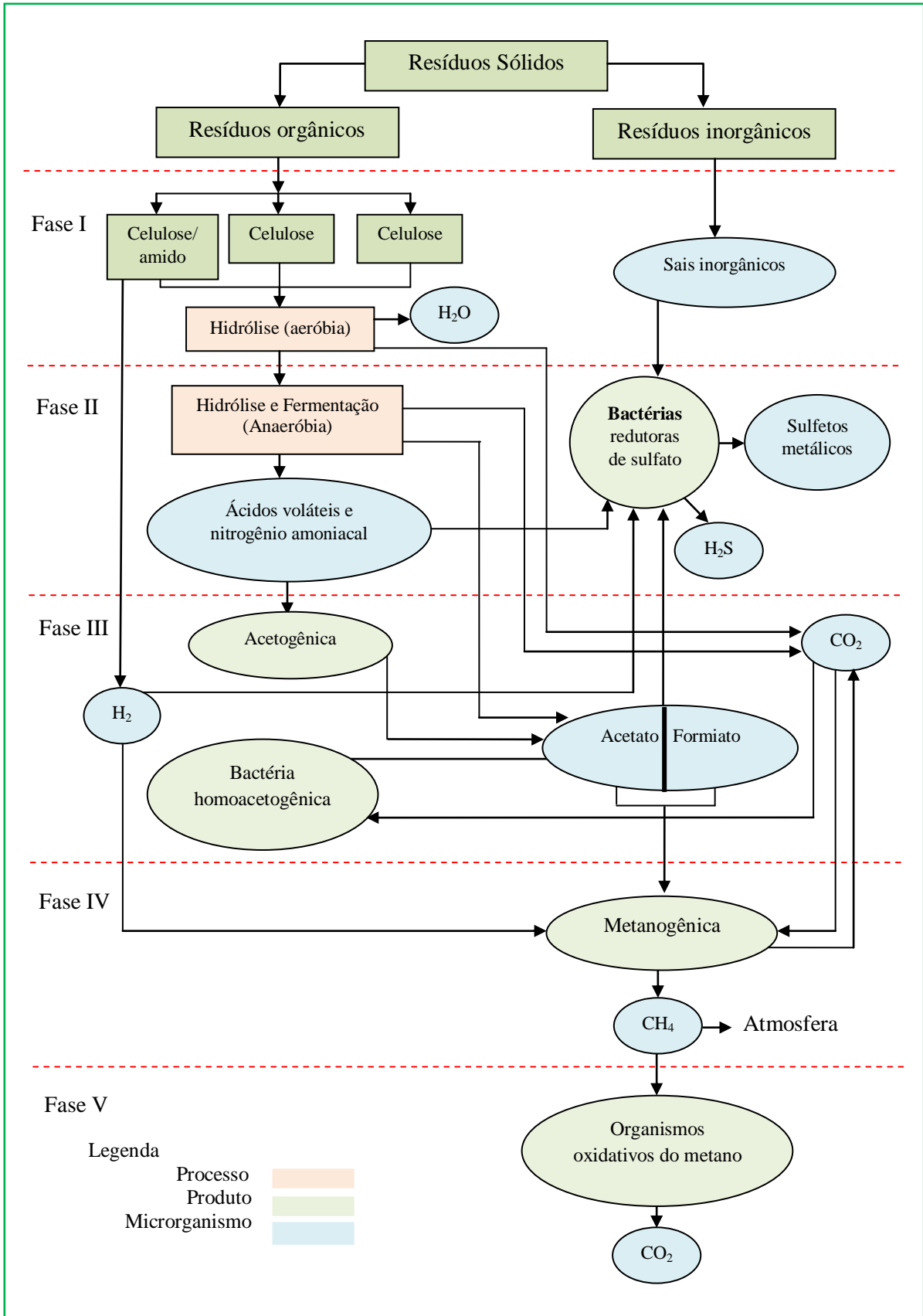


Figura 18: Fases metabólicas e grupos microbianos envolvidos no processo de transformação anaeróbica de resíduos orgânicos em aterros.

Fonte: Adaptado de BIDONE e POVINELLI (1999), COELHO (2008) e COTRIM (1997).

3.6.4 Biodegradação e compostagem

Os polímeros que são baseados em materiais cultivados naturalmente (*e.g.* amido), como enfatizam ENDRES e RATHS (2011), são mais suscetíveis à degradação por microrganismos. Portanto, é este comportamento de degradação esperado ao elaborar uma blenda de polímero petroquímico e natural.

De acordo com ASHWIN KUMAR *et al.* (2011), BIDONE e POVINELLI (1999), BOSIERS e ENGELMANN (2003), CERRI *et al.* (2008), PEREIRA NETO (1996), PIRES *et al.* (2012) e RIBEIRO e LIMA (2000), sendo um processo biológico e aeróbio, a compostagem pode ser desenvolvida por uma população combinada da macro e mesofauna (*e.g.* minhocas, formigas, besouros e ácaros) e/ou por uma comunidade diversificada de microrganismos (incluindo bactérias, actinomicetas, leveduras e fungos) que predominam em diferentes fases da compostagem.

As condições ideais para o desenvolvimento dos microrganismos, de acordo com CERRI *et al.* (2008) estão diretamente relacionadas ao controle dos parâmetros físico-químicos, tais como temperatura, aeração, umidade, pH, relação C/N (carbono/nitrogênio), como mostram as Figura 19 e Figura 20.

No entanto, o Instituto Plastivida¹⁸, PLASTIVIDA (2008), desde o início de seus estudos a respeito de sacolas biodegradáveis, alerta para as condições ideais da biodegradação, função para qual as sacolas foram projetadas, sendo necessário que seja feita em uma compostagem, diante da presença de oxigênio, luz, umidade, temperatura, manejo contínuo. Ainda de acordo com PLASTIVIDA (2008), e estabelecido tanto pela norma ABNT NBR 15448-2 (2008), como também pelas ASTM D6400 (2012) e ASTM D6868 (2011), a biodegradação deve ocorrer em até 180 dias, sendo que 60% e 90% (de acordo com a norma europeia EN-13432) do carbono contido no produto se transformem em CO₂.

¹⁸ Instituto Sócio- Ambiental dos plásticos- Plastivida, representa institucionalmente a cadeia produtiva do setor plástico e divulga uso ambientalmente correto. PLASTIVIDA (2008).

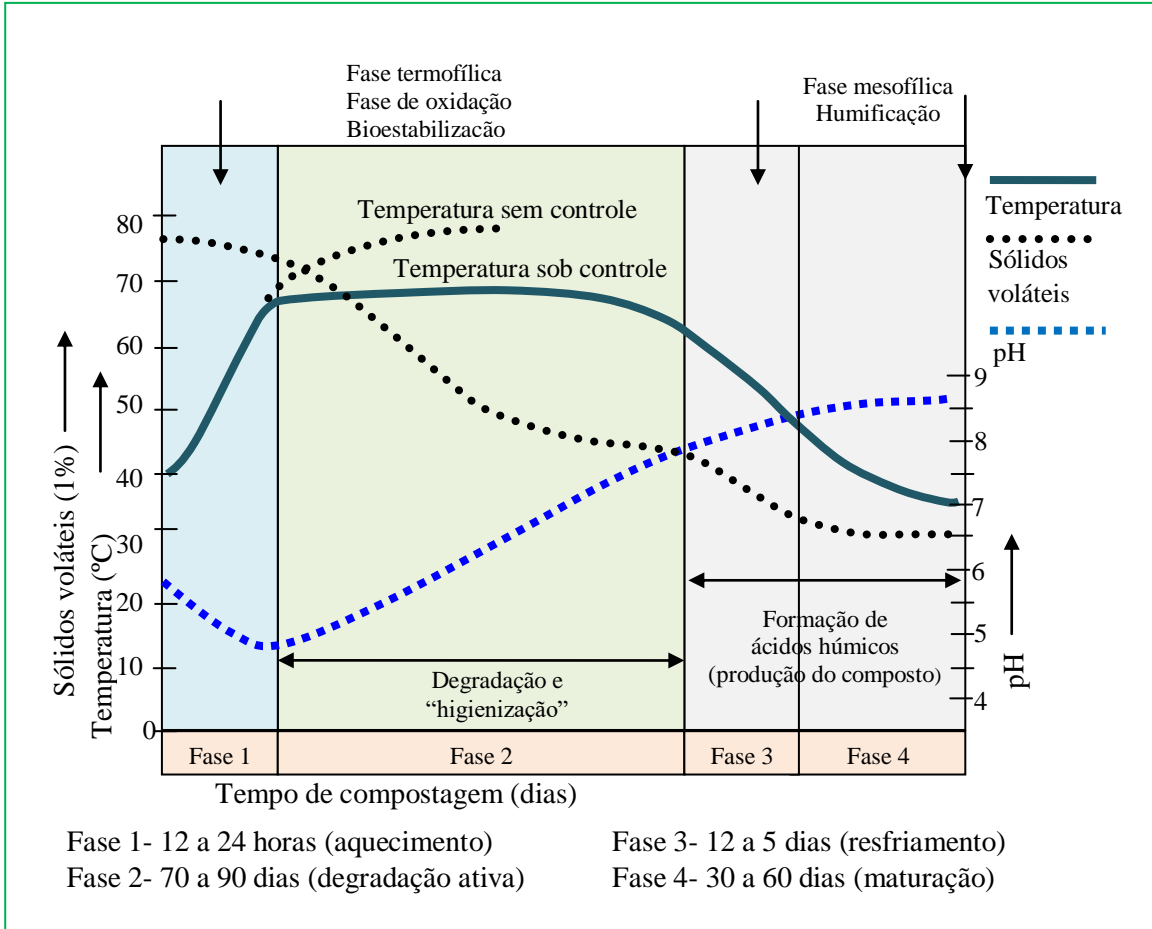


Figura 19: Processo de compostagem: fases, temperaturas, sólidos voláteis e pH.
 Fonte: adaptado de PEREIRA NETO (1996).

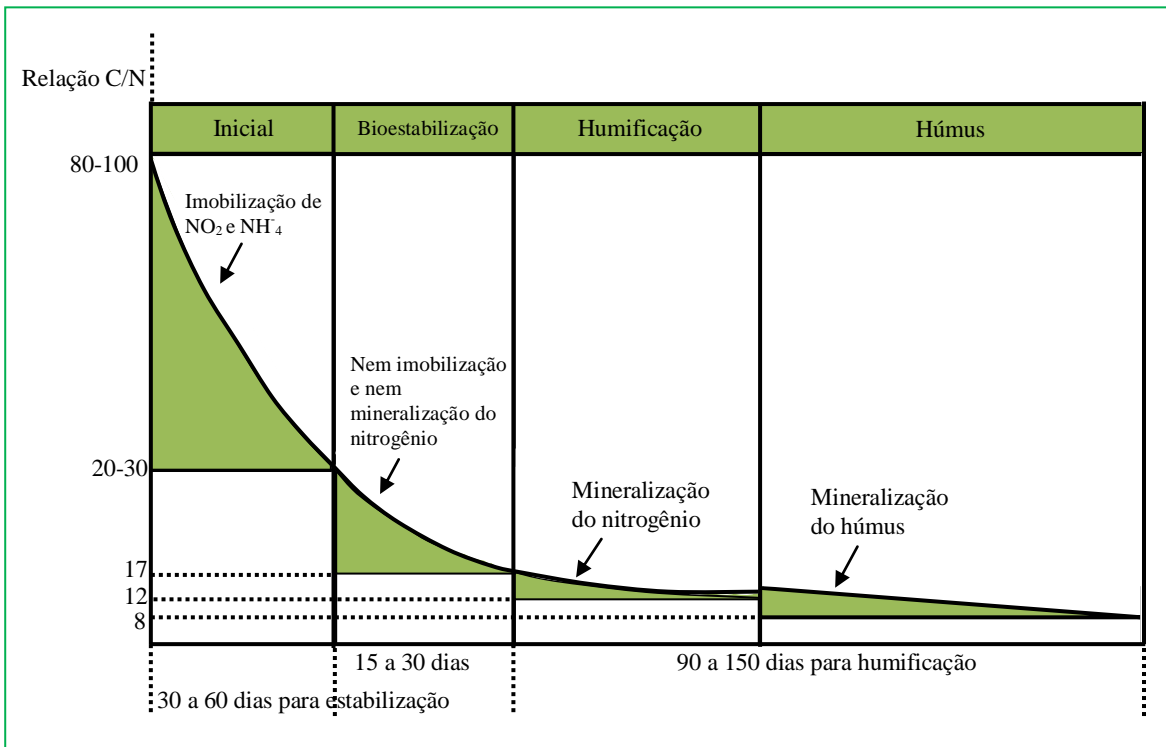


Figura 20: Relação C/N nas diferentes fases da decomposição.
 Fonte: adaptado de PEREIRA NETO (1996).

No Brasil, segundo a ABRELPE¹⁹ (2013), em sua pesquisa mais recente (realizada em 2013 e divulgada em 2014), foi diagnosticada que 57,4% dos resíduos sólidos urbanos (RSU) coletados no Brasil são orgânicos (29.072.794t/ano). Este dado viabilizaria a compostagem de resíduos sólidos orgânicos, incluindo os biopolímeros, mas a postura da disposição irregular do lixo, e a dificuldade de uma coleta específica, fazem com estes materiais sejam dispostos em aterros, sem o processo de biodegradação como o da compostagem, gerando assim, os impactos ambientais.

3.6.5 Reciclagem mecânica

São esperados dos biopolímeros um melhor desempenho ambiental em comparação aos polímeros de origem petroquímica. No entanto, a discussão da legislação ainda é maior entre indústria, comércio e políticos. Há necessidade de maior aprofundamento de pesquisas, já que as mais recentes informações científicas formadoras de opinião no panorama nacional divergem quanto aos resultados dos processos de biodegradação e reciclagem. MICHAUD *et al.* (2010) alegam que os biopolímeros são inapropriados para os processos convencionais de reciclagem, pois são projetados para degradar após o uso (*i.e.* possuem frações naturais biodegradáveis). Em um raciocínio contrário, PLASTIVIDA (2008) e PLASTIVIDA (2011) divulgam amplamente a necessidade de reciclar biopolímeros antes da biodegradação, não só pela economia de matéria-prima, como pelo fato de que ao se degradar, o resíduo além de perder o potencial de reciclagem mecânica, perde a chance de contribuir para recuperação energética. Na mesma opinião a favor da reciclagem, tanto ESMERALDO (2008), QUEIROZ GARCIA (2007) e (2011), e no âmbito internacional SUMAN e SHAMBA (2014), convergem para o mesmo raciocínio: biopolímeros não podem ser considerados como uma solução para RSU, pois requerem coleta e ocupam lugar em aterros produzindo CO₂ e CH₄. O que deve ser feito diante de toda essa discussão, como instrui QUEIROZ e GARCIA (2007), é estimular a prática da redução do excesso de consumo, reutilizar e promover a coleta seletiva e reciclagem.

Assim como os polímeros, as características importantes de um biopolímero para a reciclagem estão relacionadas aos comportamentos mecânicos para futuro uso, e térmicos, ou seja, de acordo com ASKELAND (1998), COUTINHO *et al.* (2003) e (1995), MANO e MENDES

¹⁹ Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. ABRELPE (2014).

(1999), MICHAELI (1995), MOURA e BANZATO (1997) e PEREIRA (2009), serem termoplásticos. Estes, como explicam ASKELAND (1998), COUTINHO *et al.* (2003), CRUZ (2008), MANO e MENDES (1999) e PEREIRA (2009), se fundem várias vezes, adequando-se vantajosamente à reciclagem (*e.g.* polietileno PE, polipropileno PP e a blenda PEBD + TPS).

A reciclagem enfocada neste trabalho tanto para os biopolímeros, como para o PEBD, é a mecânica, que como explica ASKELAND (1998) consiste na conversão dos descartes (antes ou pós-consumo) em grânulos através de uma picotadora, que podem ser reinsertidos na fabricação de outros produtos, em novo ciclo de processamento, fluindo.

Neste trabalho, há duas hipóteses em que são introduzidas a reciclagem mecânica (*Cf.* Segunda hipótese e Quarta hipótese). Nestas, como prevê a ISO 14044 (*Cf.* Fases e princípios da ACV), a reciclagem é subdividida em duas: “reciclagem interna” (ou reciclagem primária ou ainda pré-consumo) e “reciclagem externa” (ou reciclagem secundária com também pós-consumo). A primeira, de acordo com a ASTM D5033-07 *Standards relating to the Proper Use of Recycled Plastic* (normas relativas à utilização correta do plástico reciclado), acontece durante o processo de fabricação, onde são aproveitados resíduos plásticos antes do consumo, quer seja descartado por ocasião da retomada do processo de produção, aparas, ou mesmo por refugo do produto defeituoso, sendo estes ocasionados por motivos como formação de bolhas causadas por umidade no polímero ou mesmo refrigeração inadequada, como explica BEKUM (2007). Os produtos defeituosos introduzidos em um moinho para picotamento entram novamente no processo produtivo, mas o material não é mais virgem.

Já a “reciclagem externa” acontece após o uso do produto pelo consumidor (lembrando que o critério do uso e consumo não é aqui estudado). Em termos práticos e cotidianos, a “reciclagem externa” dos biopolímeros enfrenta as mesmas dificuldades dos outros tipos de produtos poliméricos: a deficiência da coleta seletiva, assim como a dificuldade de separação dos resíduos por tipo de polímeros, conforme divulga COLTRO *et al.* (2008).

A coleta seletiva é feita por catadores autônomos, associações de catadores, entrega voluntária nos postos de arrecadação, ou mesma na triagem feita pela municipalidade diante do material oriundo da coleta tradicional de lixo. O material coletado é vendido a galpões que o separam, picotam ou enfardam, ou mesmo são enviados às associações de catadores para este trabalho.

Outro fator é a presença de polímeros naturais em conjunto com polímeros sintéticos que pode ir de encontro às características de alta reciclabilidade, como reflete LA MANTIA (2002). O reprocessamento é feito por extrusão e com isto, é levado em consideração o fator de degradação tanto do PEBD, como do *TPS*. O máximo de aproveitamento de polímeros naturais em conjunto com polímeros sintéticos após várias extrusões, ainda é objeto de muitos estudos. Como lembram MALI *et al.* (2010), as investigações começam desde a escolha do tipo de amido a ser utilizado, que interfere nas propriedades de barreira, mecânicas e sensoriais do biopolímero

3.6.6 Simbologia para classificação de polímeros recicláveis e reciclados

Para cada polímero, a ABNT NBR 13230 (2008) - Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis - Identificação e simbologia-, classifica os materiais plásticos para embalagens, de acordo com o tipo de polímero confeccionado, destacando-o com um código de identificação (normalmente com números de 1 a 7 dentro de um triângulo de três setas e sob a mesma uma abreviatura, onde o biopolímero pode ser classificado como 7), *Cf.* Figura 21: *Símbolos para classificação* de cada polímero e o selo SENAPLAS da ABIPLAST para qualidade de plásticos reciclados.

Em seus estudos, COLTRO *et al.* (2009) chegaram a diagnosticar que cerca de 80% das embalagens apresentaram o símbolo de identificação da resina, e 20% apresentaram de forma incorreta, quando simplesmente não apresentaram. A não empregabilidade dos códigos dificulta e atrapalha o processo de reciclagem, pois são polímeros com diferentes massas molares. Esta mistura causa um “desbalanço” entre o potencial para utilização destes plásticos no mercado final e o resíduo coletado. *Opus citatum*, a qualidade de produtos reciclados é prejudicada devido à incompatibilidade termodinâmica entres os materiais, ou seja, matéria-prima reciclada pode conter esta imiscibilidade polimérica, e conseqüentemente pode prejudicar as propriedades mecânicas no processo de transformação. Como medida de controle do material reciclado, a ABIPLAST, criou em 2014 o SENAPLAS, um selo que certifica empresas que seguem as normas de reciclagem e proteção ambiental, como mostra Figura 21.



Figura 21: Símbolos para classificação de cada polímero e o selo SENAPLAS da ABIPLAST para qualidade de plásticos reciclados.

Fonte: adaptado da ABNT NBR 13230 (2008) e ABIPLAST (2014).

No entanto, a situação se agrava com a entrada das blendas poliméricas. Como afirma o Instituto Plastivida, PLASTIVIDA (2011) e NOLAN (2002), o fato de ser degradável ou biodegradável exige que o resíduo tenha uma coleta separada, assim como também um processo de reciclagem diferenciado. Ainda de acordo com NOLAN (2002), produtos biodegradáveis não podem impactar nas atividades de reciclagem convencionais, *i.e.* produtos poliméricos biodegradáveis não podem ser misturados aos não biodegradáveis.

Contudo, no Brasil, ainda que não amplamente divulgada, a identificação dos biopolímeros é regida pela NBR ABNT 15448 (1 e 2) que possui reciprocidade com selos das normas técnicas Europeia do Instituto Alemão de Normas *DIN* (*Deutsches Institut für Normung*) EN 13432 (2000) *Packaging - Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation - Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging* (Embalagem - Requisitos para embalagens válidas para compostagem e biodegradação - esquema e critérios de teste para a aceitação final das embalagem) e requisitos para embalagens compostáveis e teste de biodegradação de acordo com as características (peso, espessura) e o seu método de fabricação, e as americanas *ASTM D6868-03* e *ASTM D 6400-12* (padrão de especificação para rotulagem de plásticos projetados para ser compostáveis aerobiamente) vigentes, como mostra a Figura 22 os principais selos vigentes no mundo.



Figura 22: Principais selos certificadores de biodegradação vigentes no mundo.
 Fonte: adaptado BEUTH (2014), ASTM (2011), ASTM (2012) e AIB VINÇOTTE (2014).

3.6.7 Acompanhamento de uma reciclagem mecânica

Para diagnosticar os detalhes de uma “reciclagem externa” mecânica, PIRES (2010), autora desta tese, acompanhou as atividades de uma recicladora da Região Metropolitana de Belo Horizonte, como mostra a Figura 23, referida como “recicladora”. Nesta, o que é considerado matéria-prima, ou seja, os polímeros pós-consumo, chegam ensacados, triturados, lavados e separados por tipo. No entanto, este material passa novamente por uma seleção tátil para diagnóstico dos tipos, depois é novamente moído. A nova moagem é necessária, pois segundo FARIA e PACHECO (2009) e SPINACÉ e PAOLI (2005), para que a etapa da extrusão ocorra uniformemente, o diâmetro do material moído deve ser entre 3,2 e 9,5mm. Em seguida, há uma nova etapa de lavagem para retirada de alguns contaminantes com água e desengraxante.

Após a lavagem, as partículas plásticas são dispostas para secar em um galpão com homogeneização natural e manual, e em seguida, inseridas em um aglutinador. Neste, há o atrito de fragmentos do polímero contra a parede do equipamento rotativo, provocando elevação da temperatura e levando à formação de uma massa plástica. Nesta etapa também podem ser incorporados os aditivos (*e.g.* cargas, pigmentos e lubrificantes). *A posteriori*, o material é introduzido em uma extrusora (*Cf.* Figura 23). O “espaguete” passa pela água resfriada por um *chiller*. Após o resfriamento, a água volta ao sistema de resfriamento por um circuito fechado. Já o material extrudado é picotado e transformado em *pellet* ou grãos plásticos.



Figura 23: Ilustração do fluxograma do processo de reciclagem na “recicladora”.

Fonte: adaptado de PIRES (2010).

A água residual da lavagem (onde é inserido um desengraxante) é encaminhada a uma ETE - Estação de Tratamento de Efluentes, da própria recicladora. Uma ETE é uma unidade operacional do sistema de esgotamento sanitário, que utiliza processos físicos, químicos ou biológicos (variam de acordo com o efluente) para remover as cargas poluentes e devolver o

líquido aos corpos hídricos de acordo com os padrões exigidos pela legislação ambiental, explica VON SPERLING (1995).

A Figura 24 ilustra as etapas da ETE. No primeiro tanque de tratamento, o líquido é tratado com hipoclorito de sódio (NaClO), no segundo tanque passa por um processo de aeramento e agitação mecânica, e no terceiro tanque a água tratada é encaminhada a um leito de secagem para separação do lodo residual da água através de evaporação. Este lodo residual tem como destino final um aterro sanitário.



Figura 24: Etapas de tratamento da ETE da recicladora.

Fonte: adaptado de PIRES (2010).

3.7 Preâmbulo da Avaliação do Ciclo de Vida

O termo “ciclo de vida”, explica CHEHEBE (1997), MOURAD *et al.* (2002) e MUNHOZ, *et al.* (2013), refere-se à vida do produto ou serviço desde a sua fabricação, utilização, manutenção, e disposição final. Já a Avaliação do Ciclo de Vida, aborda os fluxos de matéria e energia entre os meios natural e antrópico, comparando ambientalmente produtos de função equivalente, e assim planejando ações para minimização do consumo de insumos naturais.

3.7.1 Histórico da ACV

O surgimento da metodologia da Avaliação do Ciclo de Vida está diretamente ligada às embalagens. Um dos primeiros estudos de ACV, do qual se tem referência, para quantificação das necessidades de recursos, emissões e resíduos, foi desenvolvido no início dos anos 70 para uma tradicional fábrica de refrigerantes, pelo *Midwest Research Institute*²⁰ – *MRI* (Instituto de Pesquisa Centro Oeste). O estudo era de caráter confidencial e nunca foi publicado, mas, de acordo com HUNT e FRANKLIN (1996), o objetivo era comparar os diferentes tipos de embalagens de refrigerante e selecionar qual deles era o mais adequado do ponto de vista ambiental. Em seguida, em 1972, o *MRI* desenvolveu outros estudos com embalagens, nos caso de cervejas e sucos, com o objetivo de avaliar os benefícios ambientais da garrafa reutilizável de vidro, como resume HUNT e FRANKLIN (1996).

O interesse pelo estudo da ACV inicialmente foi lento, sendo que a maior parte dos trabalhos eram voltados para o uso de energia, eram conhecidos como “Análise de Energia” (*Energy Analysis*), como informa MOURAD *et al.* (2002). Com a incorporação ao trabalho de um fluxograma de processo com balanço de matérias-primas, combustíveis e resíduos sólidos gerados, alguns analistas passaram a se referir ao estudo como “Análise de Recursos” (*Resource Analysis*) ou “Análise de Perfil Ambiental” (*Environmental Profile Analysis*).

Segundo HUNT e FRANKLIN (1996) e MOURAD *et al.* (2002), a maior divulgação da análise foi em 1990, quando cálculos de balanço de massa e de energia foram incorporados à

²⁰ *MRI* é um centro internacionalmente de pesquisa aplicada e desenvolvimento tecnológico, explicam HUNT e FRANKLIN (1996).

metodologia. A partir daí a *Society of Environmental Toxicology and Chemistry*²¹ - SETAC (Sociedade para o Meio Ambiente Toxicológico e Químico) utilizou pela primeira vez o termo “Avaliação do Ciclo de Vida” (*Life Cycle Assessment-LCA*).

Com a adesão de vários grupos de estudo, os trabalhos focados no mesmo assunto, mas com abordagens e parâmetros distintos e sem uma padronização, chegavam a conclusões diferentes, deixando clara a necessidade de abordagem harmonizada e de metodologias consistentes, como lembra MIRANDA (2007). Então, CONSOLI *et al.* (1993) e depois atualização de CHRISTIANSEN *et al.* (1997) através da SETAC publicaram o *Guidelines for Life Cycle Assessment: a code of Practice* (Guia para Avaliação do Ciclo de Vida - código de práticas), CURRAN e YOUNG (1996) através da *Environmental Protection Agency –EPA* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) o *Report to the EPA on Streamlining LCA* (Parecer da EPA da ACV Abreviada), documentos vistos como denominadores comuns entre as posições Americana e Europeia na metodologia ACV. Também em 1993, como informa MOURAD *et al.* (2002), a ISO instalou o *Technical Committee* (Comitê Técnico ISO/TC 107) - Gestão Ambiental, para elaborar a série ISO 14001, sendo o Brasil participante por intermédio de um grupo da ABNT, o GANA - Grupo de Apoio à Normalização Ambiental.

Em 1997 foi lançada a primeira publicação brasileira para auxílio da aplicação da metodologia da ACV, intitulada “Análise de Ciclo de Vida de Produtos: Ferramenta Gerencial da ISO 14000” de autoria de José Ribamar Chehebe, cumprindo este papel mesmo com as reformulações de normas. As normas são necessárias para assegurar transparência, relatos precisos, e, como completa CHEHEBE (1997), para estabelecer critérios na divulgação dos resultados. A série ISO 14000 traduzida pela ABNT, ou seja NBR ISO 14000, aborda diversos aspectos da gestão ambiental como mostra Tabela 4 as normas vigentes e o ANEXO A normas da série ISO 14000.

²¹ É uma organização sem fins lucrativos composta por instituições dedicadas ao estudo, análise e solução de problemas ambientais, gestão e regulação dos recursos naturais, investigação e desenvolvimento e educação ambiental, explicam HUNT e FRANKLIN (1996).

Normas e título	Objetivo
ABNT NBR ISO 14040 (2014) Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura.	Descreve os princípios e a estrutura de uma avaliação de ciclo de vida (ACV).
ABNT NBR ISO 14044 (2014) Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Requisitos e orientações.	Especifica os requisitos e provê orientações para a avaliação do ciclo de vida (ACV), incluindo a extração, manufatura, vida útil, reciclagem (interna ou externa) e aterramento.
ABNT ISO/TR 14049 (2014) Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida- Exemplos ilustrativos de como aplicar a ABNT NBR ISO 14.044 à definição de objetivo e escopo e à análise de inventário.	Relatório Técnico que fornece exemplos sobre práticas para a condução de uma análise de inventário do ciclo de vida (ICV) como meio de se satisfazer determinadas disposições da ABNT NBR ISO 14.044.

Tabela 4: Normas vigentes da ISO ABNT para Avaliação do Ciclo de Vida.
 Fonte: ABNT NBR ISO: 14040 (2014), ABNT NBR ISO: 14044 (2014).

As normas da ACV são também completadas pelas *ISO/TS 14071 (2014): Environmental management - Life Cycle Assessment - Critical review processes and reviewer competencies: Additional requirements and guidelines to ISO 14044* (Gerenciamento Ambiental - Avaliação do Ciclo de Vida - processos de revisão crítica e competências do revisor: requerimento adicional e guia para ISO 14044), também pela *ISO/TR 14047 (2012): Environmental management - Life Cycle Assessment - Illustrative examples on how to apply ISO 14044 to impact assessment situations* (Gerenciamento Ambiental- Avaliação do Ciclo de Vida – Exemplos ilustrativos de como aplicar a ISO 14044 para situações de avaliação de impacto), como também pela *ISO/TR 14049 (2012): Environmental management - Life Cycle Assessment - Illustrative examples on how to apply ISO 14044 to goal and scope definition and inventory analysis* (Gerenciamento Ambiental- Avaliação do Ciclo de Vida – Exemplos ilustrativos de como aplicar a ISO 14044 para definição do objetivo e escopo e análise do inventário).

A Avaliação do Ciclo de Vida, como impera as ISO NBR 14040 (2014) e ISO NBR 14044 (2014), inclui a entrada de matéria-prima e energia para a fabricação do produto, como também a saída, quer seja em produtos, subprodutos ou emissões (Cf. Figura 25).

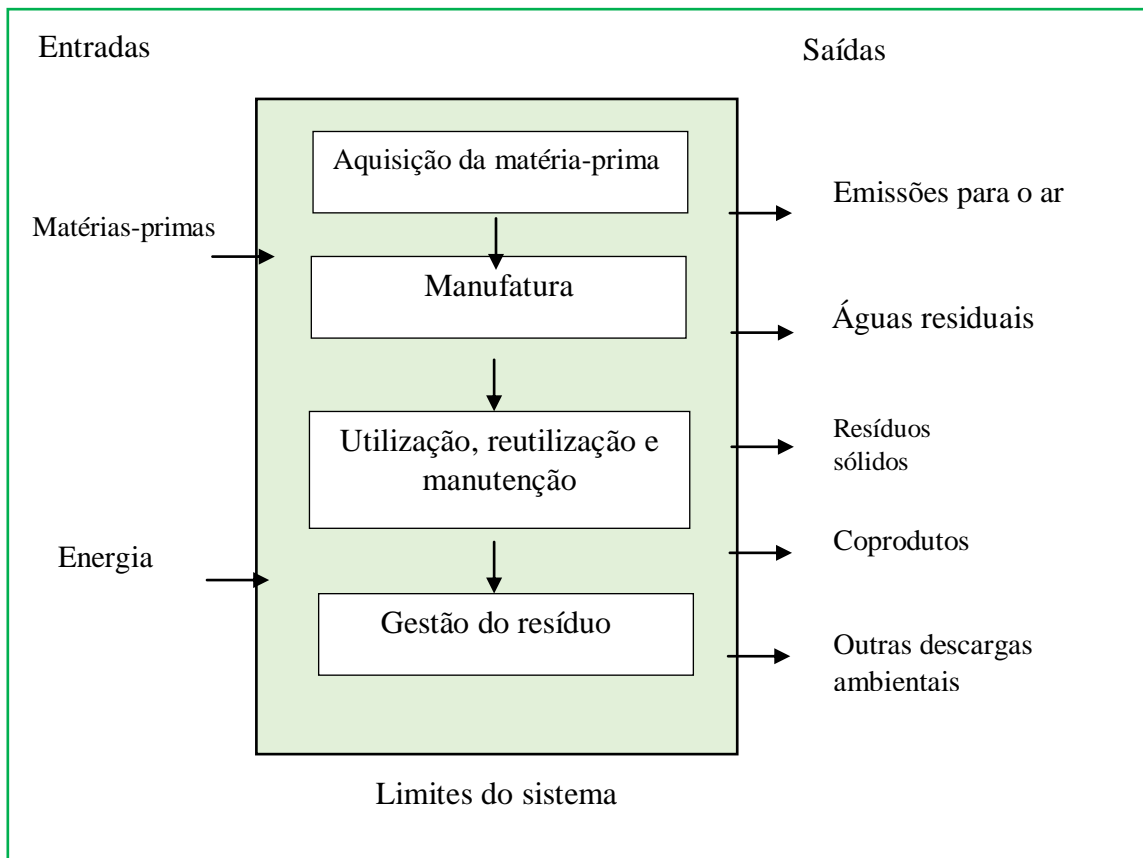


Figura 25: Estágios do ciclo de vida do produto.

Fonte: adaptado de ABNT NBR ISO: 14040 (2014), ABNT NBR ISO: 14044 (2014).

3.7.2 Critérios de corte

As extrações de recursos e emissões para o meio ambiente são determinadas ao longo do ciclo de vida, ou seja, do nascimento até a morte (*sic*). No entanto, o estudo pode ser elaborado englobando todas ou algumas das etapas do ciclo de vida do objeto em estudo. O *modus operandi* que determina onde começar a avaliação e onde terminar é “critério de corte”, assim denominado por CHEHEBE (1997). Esse critério, *opus citatum*, é dividido em três tipos que podem ser executados em uma ACV, sem prejudicar a avaliação, como mostrados na Tabela 5.

<i>Cradle-to-gate</i> (berço ao portão)	Eliminação de etapas posteriores: todos os processos após a manufatura do produto são excluídos.
<i>Gate-to-grave</i> (portão ao túmulo)	Eliminação de etapas anteriores: todos os processos anteriores à manufatura do produto são excluídos.
<i>Gate-to-gate</i> (portão a portão)	Somente o estágio de fabricação é considerado.

Tabela 5: Tipos de “cortes” em uma ACV.
Fonte: Adaptado de CHEHEBE (1997).

3.7.3 Fases e princípios da ACV

De forma geral, as NBR *ISO* 14044 (2014) e NBR *ISO* 14040 (2014) apresentam uma descrição da ACV, englobando as fases e os princípios. As fases de uma ACV são quatro: objetivo e escopo, análise do inventário, avaliação de impacto, e interpretação, as quais são mostradas com suas principais atribuições, sucintamente, na Tabela 6.

Fases da ACV	Características
Objetivo e Escopo	Propósito, escopos (limites) e unidade funcional. Definição dos requisitos de qualidade.
Análise do Inventário	Coletas de dados de entradas e saídas. Aquisição de matéria-prima e energia. Manufatura e transportes.
Avaliação de Impacto	Saúde ambiental e humana. Exaustão dos recursos naturais. Caracterização e valoração.
Interpretação	Identificação dos principais problemas. Avaliação e Análise de sensibilidade. Conclusões.

Tabela 6: Fases da ACV.
Fonte: adaptado de CHEHEBE (1997), a NBR *ISO* 14040 (2014) e NBR *ISO* 14044 (2014).

A estrutura metodológica da ACV estabelece a inter-relação entre as etapas do estudo, Cf. Figura 26, como aspecto fundamental para que o mesmo possa ser considerado válido.

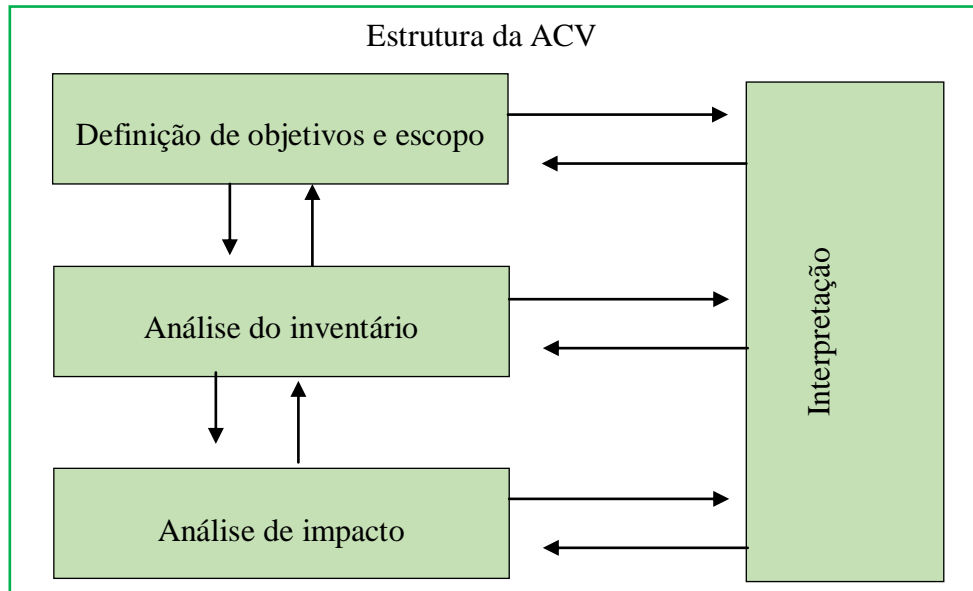


Figura 26: Esquema representativo da inter-relação entre as fases de ACV.

Fonte: adaptado de CHEHEBE (1997), a NBR ISO 14040 (2014) e NBR ISO 14044 (2014).

Como visto na Tabela 6, a análise de inventário é a etapa da coleta de dados para a ACV. É a etapa mais trabalhosa e difícil, dependendo de dados dos fornecedores, coletas *in loco*, estimativas, consultas bibliográficas e bancos de dados.

Quando o estudo envolve as fases do objetivo e escopo, análise do inventário e a interpretação, como define a NBR ISO 14044 (2014), é denominado Inventário de Ciclo de Vida, ICV. Trata-se de uma coleta de dados e procedimentos de cálculo para quantificar as entradas e saídas de um sistema de produto ou serviços. Como se fosse um balanço contábil-financeiro, só que medido em termos energéticos e de massa, o ICV é um banco de dados que requer uma grande quantidade de pontos a serem levantados, como ressalta PIRES (2010).

3.7.4 Metodologia *Matrix Approaches to Abridged Life Cycle Assessment*

De acordo com as NBR ISO 14040 (2014) e NBR ISO 14044 (2014), o resultado da análise do inventário é uma tabela de inventário, com dados de entrada e saída do sistema estudado. Já na avaliação de impacto, são empregadas diversas metodologias, *softwares*, análise de sensibilidade, classificações e caracterizações, e atribuição de pesos. Esta última, de acordo com CHEHEBE (1997), gera grande discussão, e pode ser transformado em apenas um único

indexador ambiental. *Opus citatum*, todo problema é ponderado de acordo com sua gravidade relativa. Para tal há metodologias específicas, como a de Thomas Graedel, engenheiro químico, físico e astrônomo, professor na *Yale School of Forestry e Environmental Studies*, *director do Center for Industrial Ecology at Yale University* e também presidente do *Global Metal Flows Working Group of the International Resource Panel*. A metodologia foi publicada, GRAEDEL *et al.* (1995), e aperfeiçoada por GRAEDEL (1996), GRAEDEL (1997) e GRAEDEL (1998), como já citado no capítulo introdutório, *Matrix Approaches to Abridged Life Cycle Assessment*, aplicada neste trabalho. Nesta, há a consolidação conjunta com as fases de Análise de Inventário e Avaliação de Impacto, e este aspecto é abordado no capítulo 4 Metodologia.

GRAEDEL *et al.* (1995) desenvolveram uma metodologia qualitativa²², em que a ACV é desenvolvida em uma matriz. A característica central do sistema de avaliação GRAEDEL *et al.* (1995) para a metodologia é uma matriz de avaliação 5 x 5, denominada de matriz de avaliação de produto ambientalmente responsável, onde são avaliadas as fases de pré-manufatura, manufatura, uso, transporte e embalagem e descarte nos quesitos escolha do material, uso de energia, resíduos sólidos, resíduos líquidos e resíduos gasosos.

Inicialmente não muito bem aceita, mas divulgada por GRAEDEL (1996), GRAEDEL (1998), LINDFORS *et al.* (1995) e HOCHSCHORNER e FINNVEDEN (2003), cientes da dificuldade enorme de realização de uma ACV completa, a metodologia de GRAEDEL *et al.* (1995) conquistou vários adeptos por também poderem fornecer informações complementares como BALA *et al.* (2009), DE (2014), GEORGAKELLOS (2005), GRAEDEL e LIFSET (2016), HAUSCHILDA *et al.* (2005), HUR *et al.* (2003), KOFFLER *et al.* (2008), JACOVELLI e FIGUEIREDO (2003), MULLINS *et al.* (2011), NIERO *et al.* (2004), NINGA *et al.* (2013), SHATKIN e LARSEN (2016), STEUBING *et al.* (2016), VERGHESE *et al.* (2010), WANG *et al.* (2016) e PATANAVANICH (2011). Este último pondera que análises numéricas em estudos de ACV são frequentemente questionadas, com dificuldades conceituais, envolvendo impactos de diferentes pesos e julgamento de valor.

²² Os autores divergem quanto a esse quesito. A metodologia é definida pela SETAC através de TODD e CURRAN (1999) e HOCHSCHORNER e FINNVEDEN (2003), como semi-quantitativa. FLEISCHER *et al.* (2001) e SAMPATTAGULL *et al.* (2012) a consideram qualitativa e quantitativa. JACOVELLI e FIGUEIREDO (2003) e GRAEDEL *et al.* (2005) a consideram propositalmente qualitativa e utilitária, enquanto GUINÉE *et al.* 2001 considera qualitativa, quantitativa ou dependendo do estudo, semi-quantitativa.

Outros métodos de ACV simplificadas foram desenvolvidos, sendo alguns derivados da metodologia de GRAEDEL *et al.* (1995), como a matriz versão 6 x 6, com 36 elementos, de GRAEDEL *et al.* (1998) e GRAEDEL *et al.* (2012).

Sintetizando, as ACVs simplificadas são organizadas e possuem diferentes abordagens para a racionalização quantitativa, suficiente para tomada de decisões, como ponderam GRAEDEL (1998), GRAEDEL e NAKANIWA (2002), JOHANSSON, *et al.* (2001), JOLLIET *et al.* (2003), MUNHOZ, *et al.* (2013) e CHRISTIANSEN *et al.* (1997) através dos relatórios *Just a cut? Final report from the SETAC-EUROPE LCA Screening and Streamlining Working Group* (Somente um corte? Parecer final do grupo de trabalho de abreviação e racionalização do Ciclo de Vida SETAC-EUROPA ACV) e de *Streamlined Life-Cycle Assessment: a final report from the SETAC North America Streamlined LCA Workgroup* (Abreviação da Avaliação do Ciclo de Vida: parecer final do grupo de trabalho de Avaliação do Ciclo de Vida Norte Americano) de TODD e CURRAN (1999).

3.8 Reciclagem de blendas poliméricas biodegradáveis: técnicas de processamento e caracterização

Diante do surgimento de blendas e novas tecnologias poliméricas, torna-se necessário avaliar a viabilidade mecânica destes novos produtos, com um teste de aceitação destes materiais para confronto com as propriedades esperadas em projeto.

Como já citado no item 3.5.2 Extrusão e sopro com formação de filme de PEBD e TPS, para formação de blendas biopoliméricas, há necessidade de misturas físicas, como por extrusão, de dois ou mais polímeros, incluindo os chamados polímeros naturais, onde se destacam, como lembram PELLICANO *et al.* (2009), poli(ácido lático); PHB - poli(hidroxibutirato); PHBV - poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) e copoliésteres alifáticos aromáticos (AAC) biodegradáveis, tais como: poli(butilenoadiapato-tereftalato) com amido de mandioca.

PELLICANO *et al.* (2009) realizaram um estudo de incorporação de 49% PHBV - poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato), 21% de Ecoflex® poli(butilenoadiapato-tereftalato) e 30% de amido de mandioca para obtenção de um material de ciclo de vida de uso rápido, a um custo viável, com propriedades físico-mecânicas adequadas e apresentando biodegradação, mas sem o objetivo de reprocessamento, como também análises pós-

reprocessamento. Como resultado do estudo de PELLICANO *et al* (2009), foi computado que o amido de mandioca atua como uma carga inerte, com baixa compatibilidade da interface matriz/carga, e que as camadas de água existentes na superfície do amido prejudicam a remoção do ar presente na interface. Contudo, a presença do amido aumenta a velocidade de biodegradação do composto.

O reprocessamento resulta na reciclagem de biopolímeros e suas misturas, e de acordo com SOROUDI e JAKUBOEIC (2013) tem sido estudado usando métodos mecânicos e químicos. São estudos que permitem diagnósticos de diversos materiais, como pontos fortes e fracos dos métodos aplicados, bem como as estratégias e oportunidades para melhorias futuras.

No estudo de KOTIBA *et al.* (2010), o reprocessamento foi feito através de extrusão múltipla e injeção da blenda poli(ácido láctico)/poliestireno (PLA/PS). Suas propriedades reológicas e mecânicas (*Cf.* parte conceitual nos itens 3.8.1 Confecção das amostras para avaliação das propriedades mecânicas. e 3.8.5 Comportamento dos fluidos) foram investigadas, e assim diagnosticada a diminuição da viscosidade com o número de processamentos, como também a tensão de ruptura e a deformação, diminuí drasticamente após dois ciclos de processamento.

Já os estudos de LA MANTIA *et al* (2002) foram com o biopolímero de poliéster, Policaprolactona (PCL), submetido ao reprocessamento várias vezes em uma extrusora para investigar a capacidade de reciclabilidade do mesmo. Mesmo com degradação devido ao estresse térmico e mecânico, verificou-se que só após cinco extrusões alguma diminuição das propriedades mecânicas e reológicas foram notadas.

O máximo de aproveitamento de polímeros naturais em conjunto com polímeros sintéticos após várias extrusões é objeto de muitos estudos. Como lembram MALI *et al.* (2010), as investigações começam desde a escolha do tipo de amido a ser utilizado, que interfere nas propriedades de barreira, mecânicas e sensoriais do biopolímero. Ao mesmo tempo, a presença de polímeros naturais em conjunto com polímeros sintéticos pode ir de encontro às características de alta reciclabilidade.

3.8.1 Confeção das amostras para avaliação das propriedades mecânicas.

O comportamento mecânico de um material é a resposta quando esse é submetido à tensão e deformação, de acordo com seus fatores estruturais.

Para avaliação das propriedades mecânicas, são necessários ensaios como o de tração, e para tal, é necessária a elaboração de corpos de prova normatizados. Esta é uma padronização com intuito de produzir informações sobre as propriedades de tensão de corpos de prova plásticos prensados ou injetados.

Como explicam BOUSMINA *et al.* (2004), OROMIEHIE *et al.* (2012) e ZEHEV e COSTAS (2006), a moldagem por injeção envolve dois processos distintos, em que no primeiro a massa fundida de polímero é plastificada e, em seguida, já no segundo processo, o polímero é encaminhado a um reservatório e forçado a passar através de um orifício para um molde frio fechado, onde é solidificado sob pressão e forma da cavidade do molde. A Figura 27 ilustra uma máquina injetora, com as fases de plastificação e a parte de injeção.

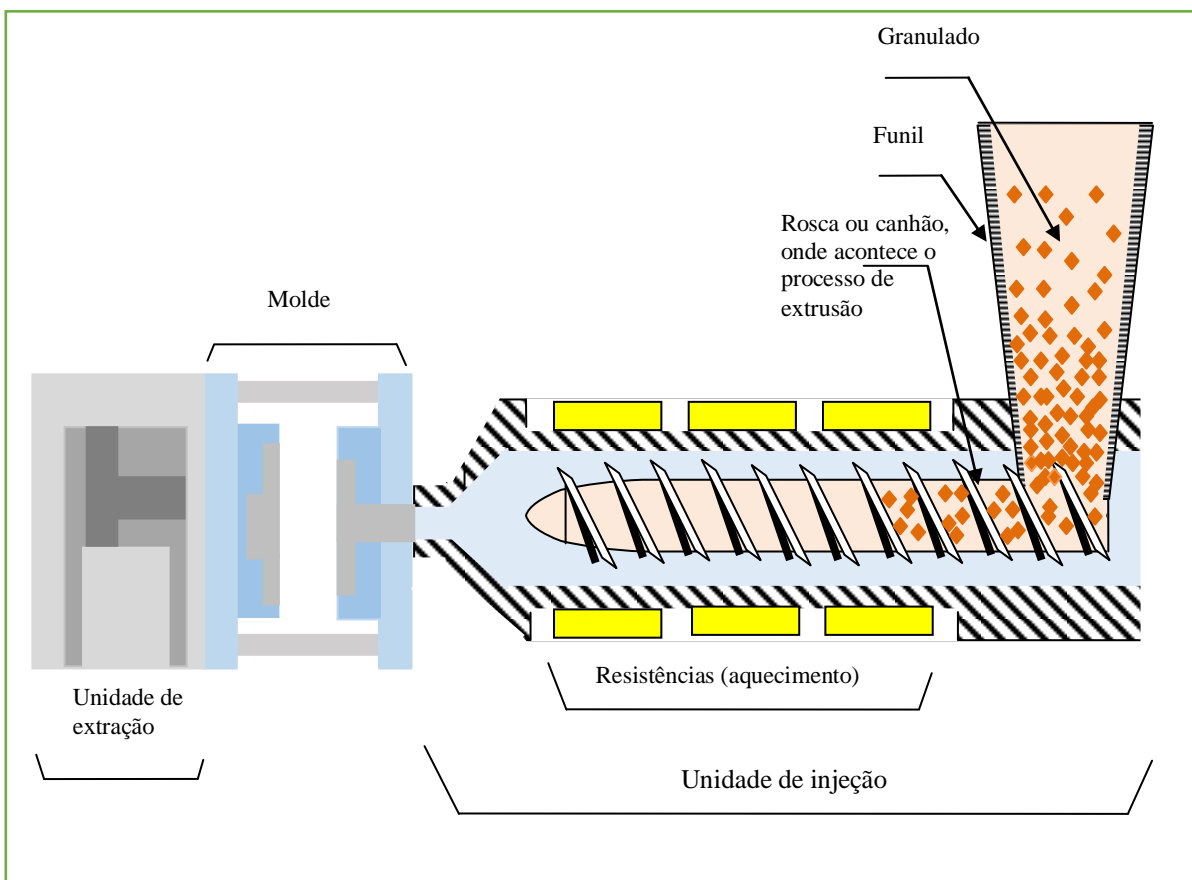


Figura 27: Ilustração esquemática de uma máquina injetora com as divisões em extrusão, injeção, molde e extração.

Fonte: Adaptado de LUMATECH (2014)

A Figura 28 mostra uma fotografia da placa móvel do molde de injeção, de acordo com a norma para confecção *ASTM D638-10*.

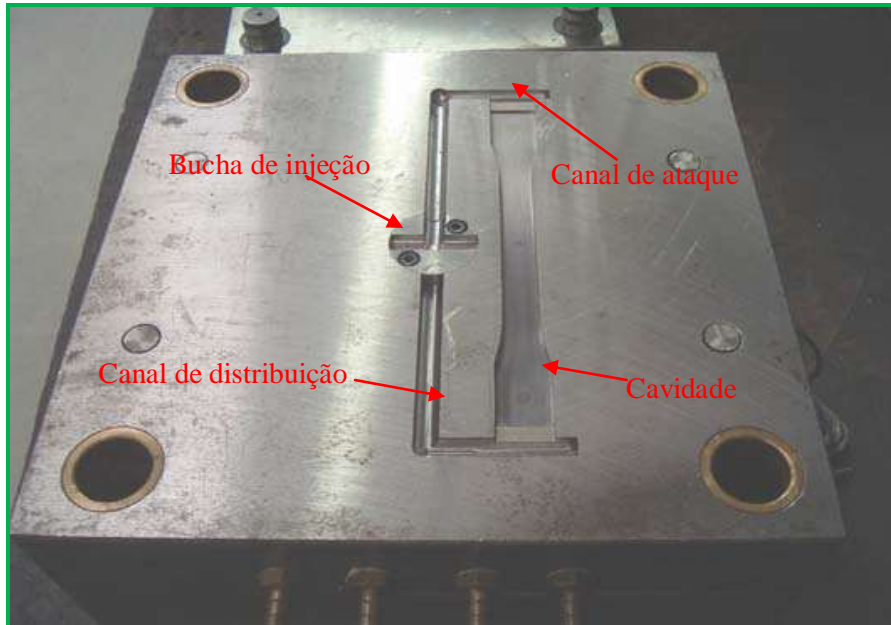


Figura 28: Foto ilustrativa da placa do molde de injeção.
Fonte: BOM e KALNIN (2008)

A Figura 29 ilustra de forma representativa a forma final do corpo de prova com os canais de distribuição e do corpo de prova formato *ASTM D638-10*, tipo I, após o processo de injeção. As dimensões do corpo de prova são expostas na Figura 30 conforme a referida norma.

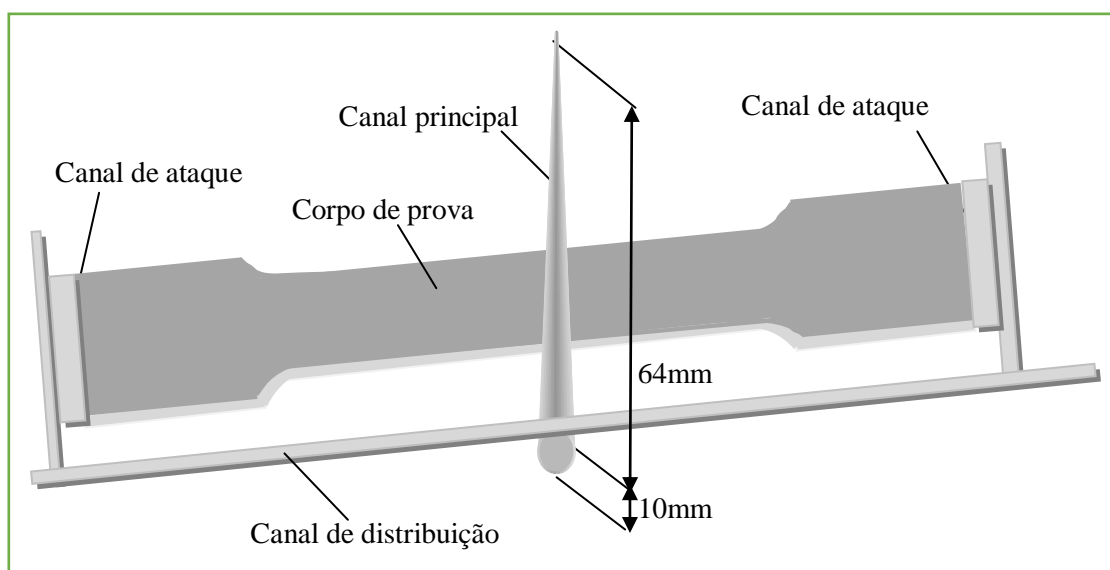


Figura 29: Forma das cavidades que formam o conjunto corpo de prova e canais de distribuição.
Fonte: adaptado por BOM e KALNIN (2008).

Depois de retirados os canais, o corpo de prova é submetido ao ensaio de tração. No ensaio de tração, como mostra a Figura 30, as extremidades do corpo de prova são fixadas nas garras do equipamento. Como explicam CALLISTER e RETHWISCH (2007), BEER e JOHNSTON (1982) e HIBBELER (2006), o ensaio de tração consiste em aplicar uma carga crescente uniaxial no corpo de prova, e simultaneamente medir as variações no comprimento.

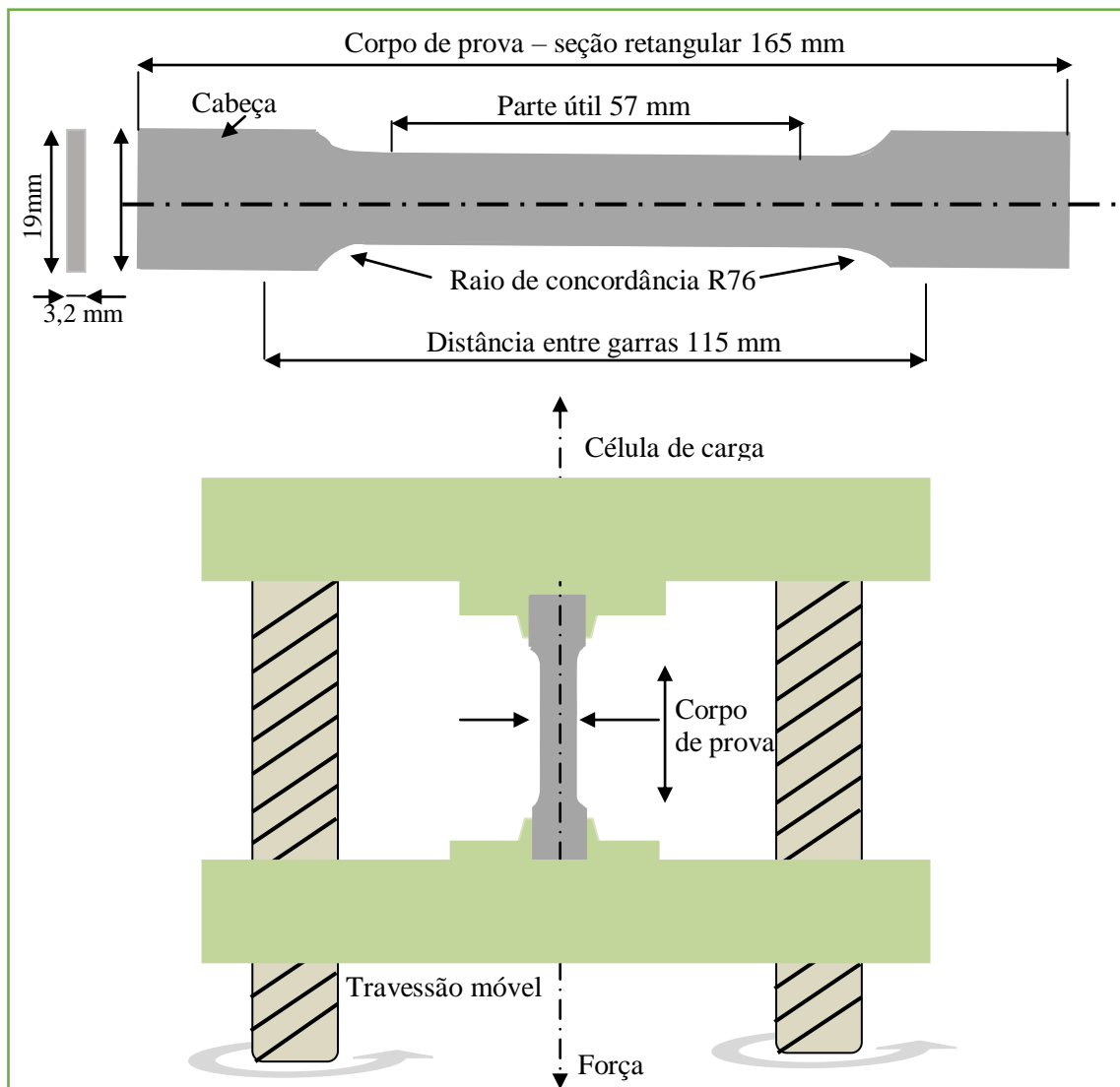


Figura 30: Corpo de prova – seção retangular tipo I (dimensões em mm) e máquina de ensaio de tração. Fonte: adaptado ASTM D638 (2010) e CALLISTER e RETHWISCH (2007).

A Figura 31 mostra um diagrama tensão versus deformação, em que, à medida que é aumentada a força no ensaio de tração, aumenta a tensão e a deformação. Até o ponto P, ainda de acordo com AIL *et al.* (2003), CALLISTER e RETHWISCH (2007), BEER e JOHNSTON (1982) e HIBBELER (2006), tem-se o limite do comportamento elástico, pois quando removida a força, as dimensões do corpo de prova voltam àquelas de antes da aplicação da mesma. Nesta fase, a tensão é linear, proporcional à deformação, ou seja, o material obedece à

lei de Hooke²³ (também conhecido como módulo de Young ou módulo de elasticidade E). A partir do ponto P tem-se a fase plástica (iniciando com escoamento do material), em que as deformações são permanentes. No ponto ápice da curva tem-se a tensão máxima e a tensão de ruptura na no exato momento da ruptura do material.

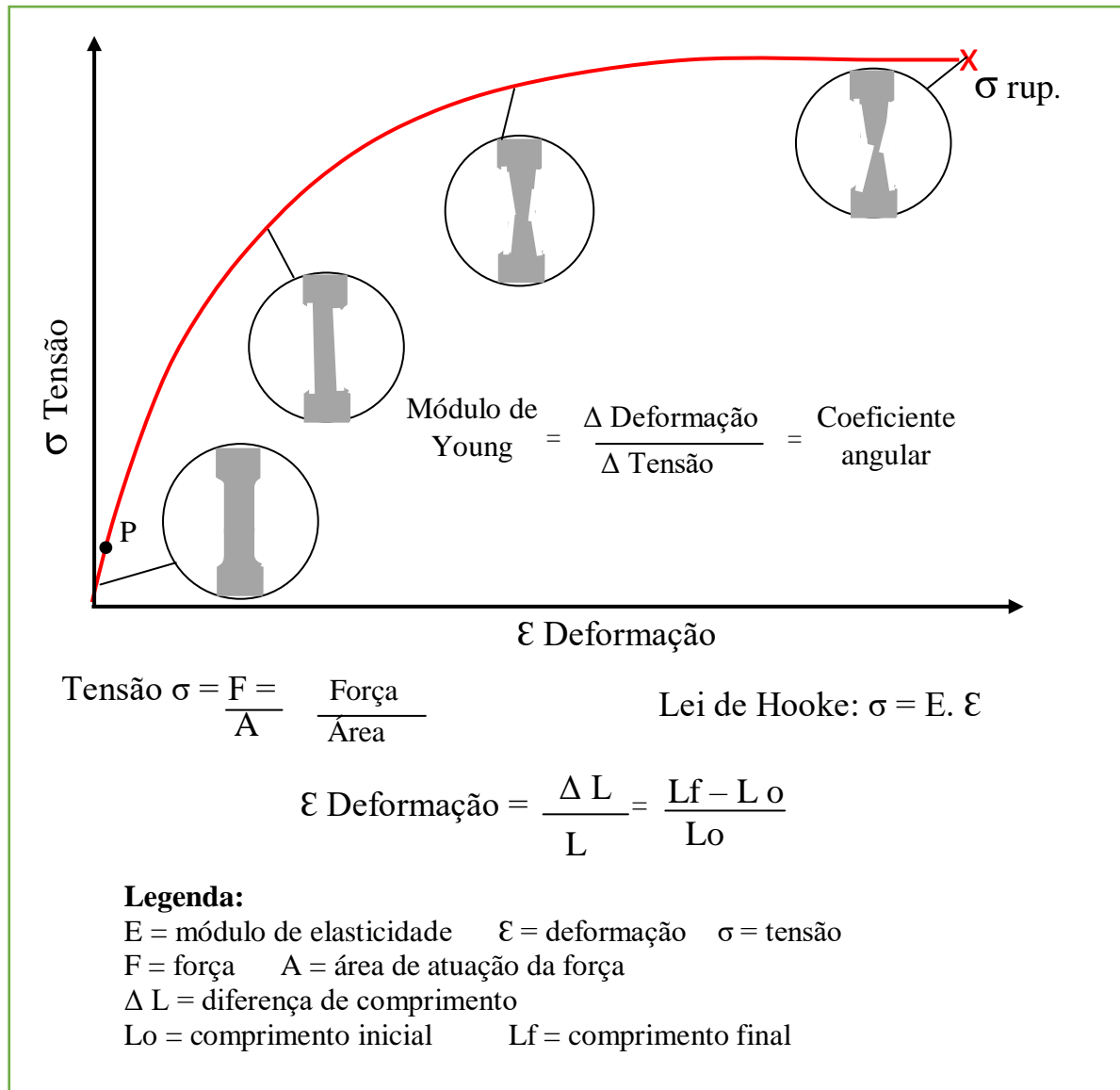


Figura 31: Diagrama típico de PEBD tensão x deformação e propriedades mecânicas.

Fonte: adaptado de CALLISTER e RETHWISCH (2007), BEER e JOHNSTON (1982), HIBBELER (2006) e LUO *et al.* (2008).

3.8.2 Confeccção das amostras tipo lâmina para ensaios

²³ A Lei de Hooke foi formulada em 1678 pelo cientista físico inglês Robert Hooke e foi aperfeiçoada pelo médico inglês Thomas Young, que através da óptica explicou o fenómeno na mecânica. ROTHMAN (2005)

O preparo inicial das amostras é mostrado no item 4.4.2 Manufatura (Cf. Capítulo 4) em que o amido termoplástico é extraído do misturador de câmara interna Termo Haake, triturado e preparado para a prensagem junto ao PEBD.

A Figura 32 ilustra a prensa manual com placas aquecidas. A prensa é pré-aquecida em até 170° e são realizadas prensagens com 2 toneladas de pressão, por um intervalo de 2 minutos. Como resultado, há o filme de PEBD e TPS prensado.



Figura 32: Prensa manual com placas aquecidas – marca SAGEC.

Na Figura 33 é ilustrado (letras A, B, C) o conjunto de formas para prensagem de aço inoxidável. Este conjunto é acompanhado por uma poliimida revestida com teflon (nome comercial Kapton[®] da fabricante Dupon[®]), que é usado como desmoldante entre as peças do molde, recebendo assim, o amido termoplástico a ser prensado (Cf. prensa da Figura 32).



Figura 33: Preparo para a prensagem do amido termoplástico.

3.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Para a análise de materiais, torna-se necessário entender as correlações da microestrutura, defeitos e propriedades. Para tal, faz-se o uso da microscopia ótica (mas para polímeros somente a superfície pode ser observado), e o aumento máximo, como lembra MANNHEIMER (2002), fica em torno de 2.000 vezes. Portanto, por essa técnica, detalhes estruturais pequenos não são possíveis de serem detectados.

De acordo com NOBELPRICE (2015), o microscópio eletrônico foi desenvolvido pelo físico alemão Ernst August Friedrich Ruska e engenheiro eletricista também alemão Max Knoll em 1931. O conceito da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ou *Scanning Electron Microscopy* – SEM, foi descrito por Knoll em 1935, e em 1938, o físico e inventor alemão Manfred Von Ardenne construiu o microscópio eletrônico de varredura e transmissão, mas o

primeiro MEV usado para observar amostras foi descrito pelo físico e engenheiro eletrônico russo Vladimir Kosma Zworykin em 1942.

Como princípio, como explicam CROCOLLO e RICCARD (2008), DEDAVID *et al.* (2007) e MANNHEIMER (2002), MEV se baseia em condensar e focar um feixe de elétrons primário, através de lentes eletromagnéticas até a amostra. A Figura 34 ilustra o funcionamento de um microscópio MEV, assim como suas partes. Na parte superior, há o canhão de elétrons (um cátodo e um ânodo). Uma fonte de alta tensão é responsável pela aceleração dos elétrons em direção à coluna, aplicando assim uma diferença de potencial entre catodo e anodo, chegando a 30 kV o feixe de elétrons. Este atravessa uma série de lentes eletromagnéticas e quando interage com a amostra em uma varredura em x, y, gera sinais com elétrons retroespalhados, elétrons secundários, elétrons Auger e raios-X característicos.

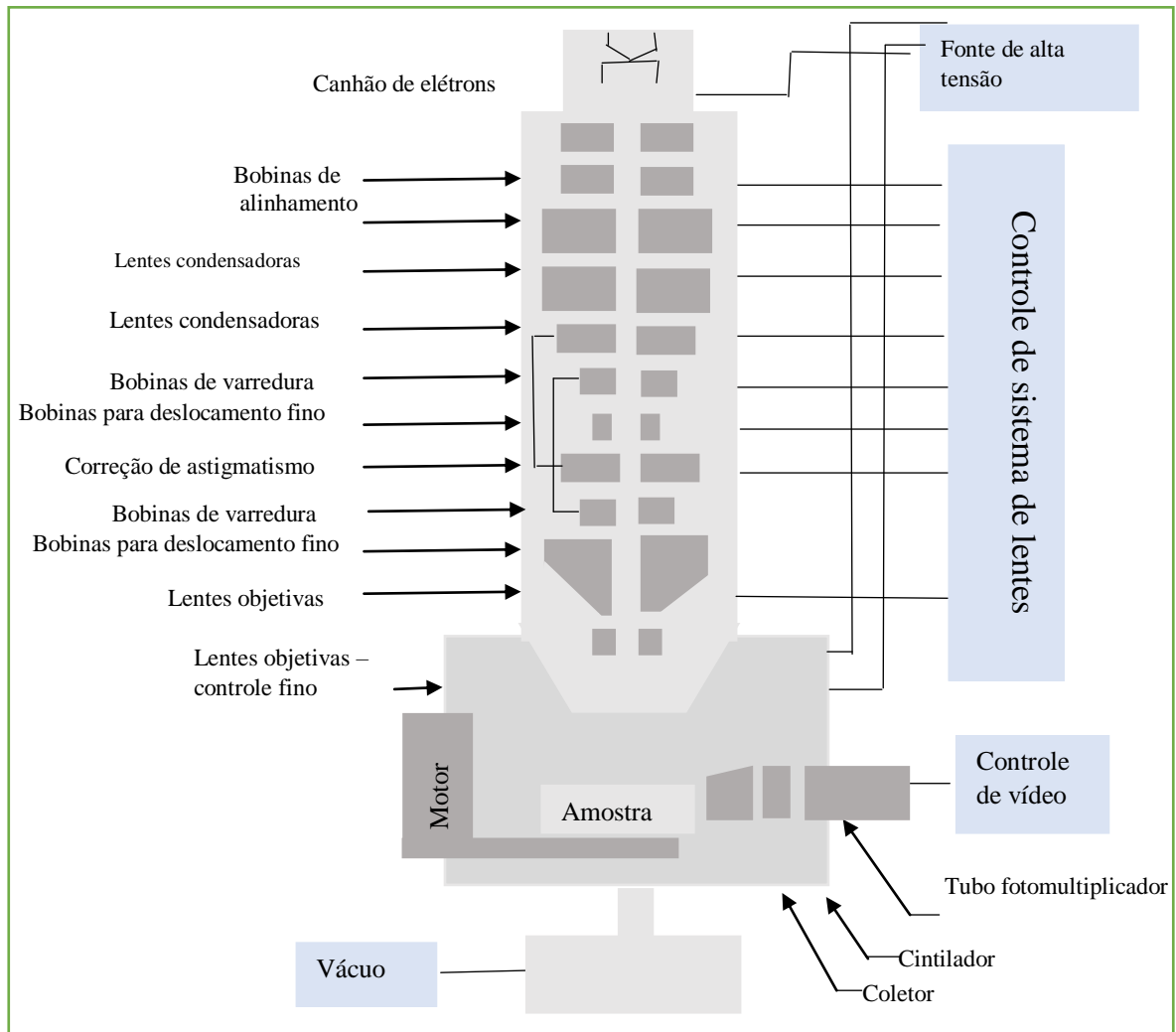


Figura 34: Desenho esquemático de um Microscópio Eletrônico de Varredura.
Fonte: Adaptado de CROCOLLO e RICCARD (2008).

Assim, os sinais são então detectados e processados, resultando em imagens e informações sobre a composição química da superfície da amostra.

3.8.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O termo “análise térmica”, de acordo com MOTHÉ e AZEVEDO (2002), PAULOSE e RHEA (2010), POPE e JUDD (1977) e WENDLANDT (1964), é utilizado para definir um conjunto de técnicas em que as propriedades físicas de uma substância (ou de seus produtos de reação), é medida em função da temperatura ou do tempo, ao mesmo momento em que esta substância é submetida a um programa controlado de temperatura.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) faz parte desse conjunto de técnicas. Em 1960, a técnica foi desenvolvida pelos cientistas E.S. Watson e M.J. O'Neill (WATSON *et al.* (1964)²⁴ *apud* IONASHIRO (2004)) que foram os primeiros a usar o termo “*Differential Scanning Calorimetry*” (DSC) para descrever a técnica instrumental desenvolvida. No entanto, em 1997, a patente do desenvolvimento do DSC foi requerida por Robert Danley, John Reader e John W. Schaefer da *TA Instruments Waters LLC*, fábrica norte americana de aparelhos laboratoriais, de acordo com JUSTIA PATENTS (2015).

Através da DSC, mede-se a diferença de energia fornecida tanto à substância, como a um material referência, em função da temperatura, ao mesmo tempo em que a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura, como explicam CANEVAROLLO JR (2003), MOTHÉ e AZEVEDO (2002), PAULOSE e RHEA (2010), POPE e JUDD (1977) e WENDLANDT (1964).

Opus citatum, o aparelho DSC, *Cf.* Figura 35, consiste em um forno e um sensor integrado com posições designadas para os cadinhos de amostra e referência. No início do ensaio, os dois cadinhos são aquecidos ou arrefecidos a uma taxa específica, normalmente 10°C por minuto. Conectado a um computador, é desenvolvida a curva com temperatura no eixo X e o fluxo de calor no eixo Y, *Cf.* .

²⁴ WATSON, E. S.; O'NEILL, M. J.; JUSTIN, J.; BRENNER, N. *Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis. Analytical Chemistry*, n.36, p.1233-1238 1964. ISSN: 0003-2700.

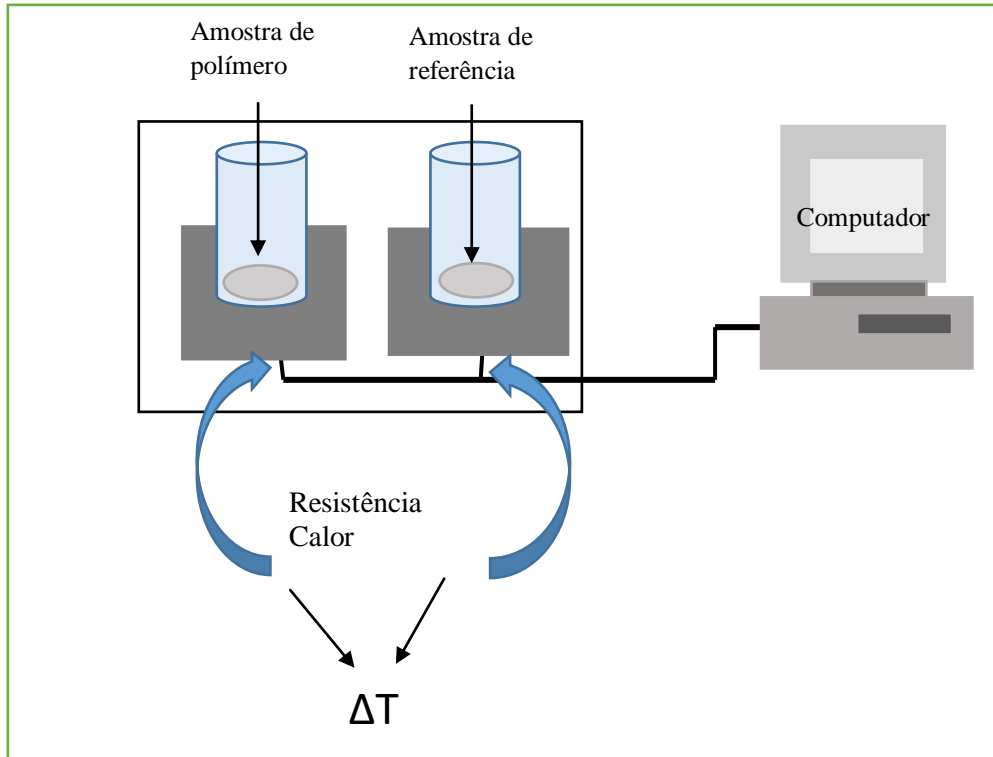


Figura 35: Princípio da DSC – diagrama ilustrativo.
 Fonte: Adaptado de PAULOSE e RHEA (2010).

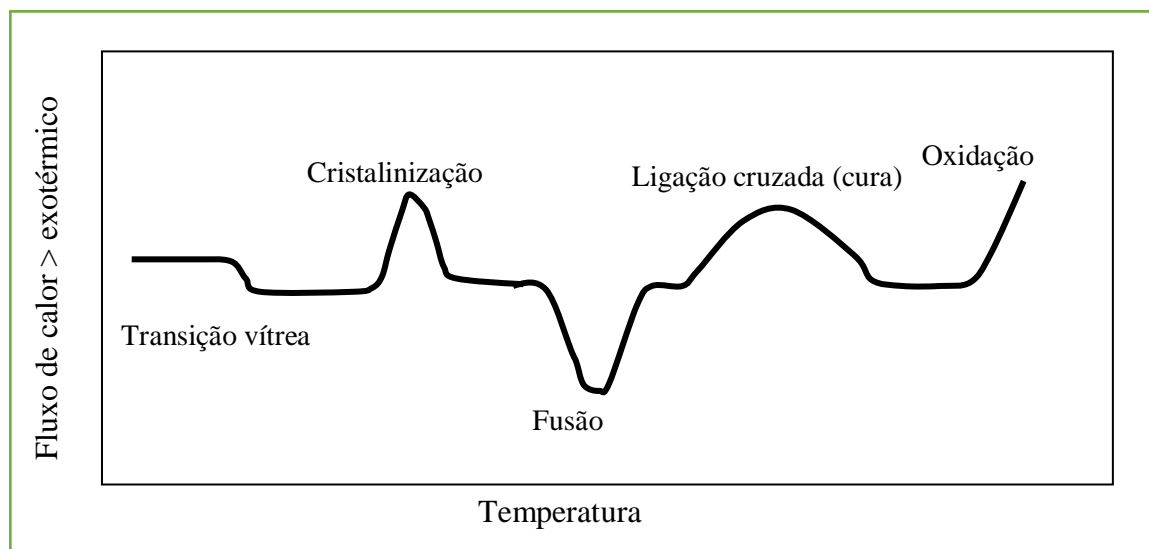


Figura 36: Termograma DSC.
 Fonte: Adaptado de PAULOSE e RHEA (2010).

Eventos térmicos geram picos na curva e podem ser endotérmico (*e.g.* fusão, perda de massa, dissorção ou redução), ou exotérmico (*e.g.* cristalização, polimerização, cura, oxidação, degradação termo-oxidativa e adsorção). Por convenção, na DSC são adotadas as seguintes convenções termodinâmicas:

- a) Eventos endotérmicos têm variação positiva de entalpia ($\Delta H > 0$).
- b) Eventos exotérmicos têm variação de entalpia negativa ($\Delta H < 0$).

3.8.5 Comportamento dos fluidos

Fluidos newtonianos, como explicam MORAN *et al.* (2005), são aqueles em que a viscosidade é constante - seguem a Lei de Newton da viscosidade²⁵. A viscosidade independe da taxa de deformação a que o fluido está submetido, *Cf.* Equação 1, como explica BRETAS e D'ÁVILA (2002). Já nos fluidos não newtonianos, a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação.

Equação 1: Equação reológica do fluido newtoniano:

$$\tau_{ij} = \mu \dot{\gamma}_{ij}$$

Onde:

τ_{ij} é a tensão de cisalhamento.

μ é a viscosidade newtoniana

$\dot{\gamma}_{ij}$ é a taxa de cisalhamento.

Explicam BRETAS e D'ÁVILA (2002) que o comportamento newtoniano é típico dos polímeros fundidos a baixas taxas de deformação em cisalhamento. Com o aumento do cisalhamento, o polímero atinge uma região não newtoniana, ou seja, pseudoplástica.

Segundo MARCON *et al.* (2005), também contribui para este comportamento a diminuição de relaxação²⁶ (que caracteriza a elasticidade do fluido).

A viscosidade da maioria dos polímeros, explicam BRETAS e D'ÁVILA (2002), decresce de

²⁵ Cientista inglês Isaac Newton. Lei de Newton: a relação entre a tensão de cisalhamento τ (força de cisalhamento x área) e o gradiente local de velocidade é definida por uma relação linear, sendo a constante de proporcionalidade, a viscosidade do fluido. MORAN *et al.* (2005).

²⁶ O fenômeno de relaxação ocorre quando o polímero é submetido a uma tensão súbita, e a deformação produzida for mantida constante sem variação da temperatura. A tensão necessária para a deformação mantida diminui com o tempo. AKCELRUD (2007).

maneira rápida em altas taxas de cisalhamento, estando então na região chamada de Lei das Potências, *Cf.* Figura 36, onde ocorre o desemaranhamento das cadeias poliméricas, podendo o material ser moldado. O polímero pode ter um comportamento newtoniano ou não newtoniano, dependendo da taxa de cisalhamento do processo de transformação que é submetido (*e.g.* em moldagem por compressão e calandragem as de cisalhamento são baixas, ao passo que, em extrusão e moldagem por injeção, são altas).

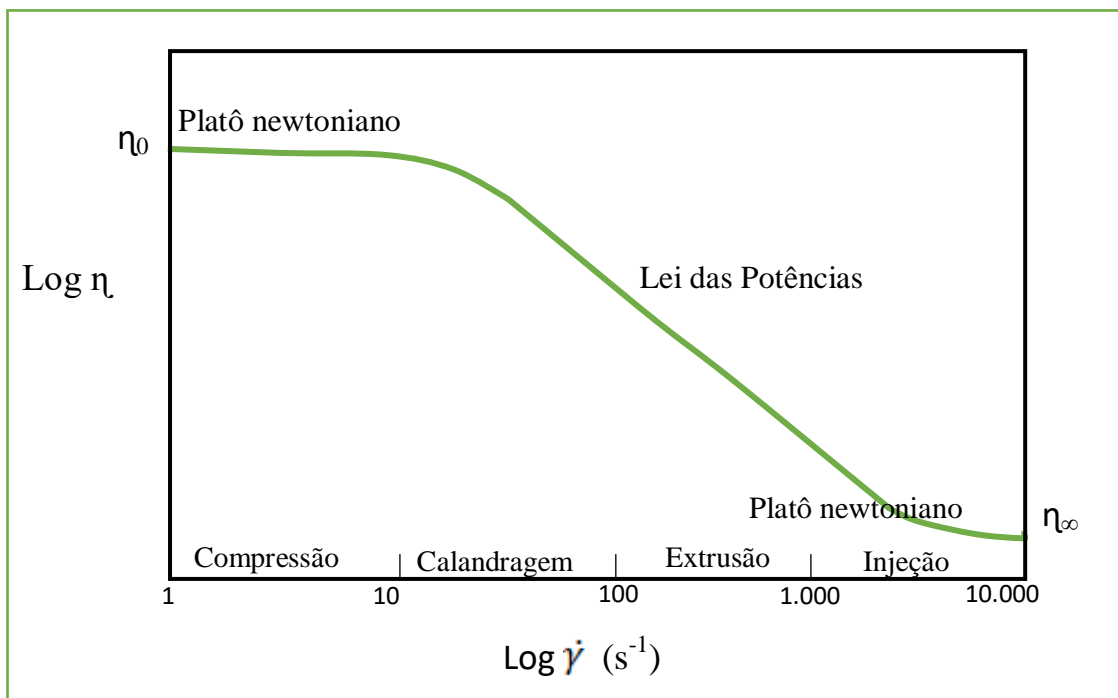


Figura 36: Curva típica de viscosidade x taxa de cisalhamento para um polímero a uma dada temperatura.

Fonte: adaptado de BRETAS e D'ÁVILA (2002).

A viscosidade, após plataforma Newtoniana, atinge a região da Lei das Potências, representada pela Equação 2, como explica BRETAS e D'ÁVILA (2002).

Equação 2: Lei das Potências:

$$\eta(\dot{\gamma}) = k \dot{\gamma}^{n-1}$$

Onde:

$\eta(\dot{\gamma})$ é o cisalhamento estacionário através da viscosidade complexa.

k é a consistência do material.

$\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento.

n é o índice da Lei das Potências.

Portanto, a equação reológica do comportamento de fluxo no estado fundido, no geral, é representada também pela Equação 3.

Equação 3: Equação reológica do comportamento de fluxo no estado fundido:

$$\tau_{ij} = \eta \dot{\gamma}_{ij} = k \dot{\gamma}^n$$

Onde:

τ_{ij} é a tensão de cisalhamento.

η é a viscosidade de cisalhamento.

$\dot{\gamma}_{ij}$ é a taxa de cisalhamento.

$\dot{\gamma}$ é também taxa de cisalhamento.

k é a consistência do material.

n é o índice da Lei das Potências.

Quando,

- a) $n=1$, o material apresenta um comportamento Newtoniano,
- b) $n > 1$, apresenta comportamento dilatante,
- c) $n < 1$, pseudoplástico.

3.8.6 Reometria capilar

A reometria é a determinação das propriedades reológicas (reologia é a ciência da deformação e escoamento), enquanto a reometria capilar, como sintetiza MACOSKO (1994) e PEREIRA e BENIRSCHKE (2005), é utilizada para medir a viscosidade aparente de um fluido, neste caso dos polímeros, sendo submetidos a uma deformação por extrusão capilar (que sofrem altas taxas de cisalhamento) e pressionado em um barril aquecido a uma temperatura pré-estabelecida.

De acordo com MACOSKO (1994), inicialmente eram usados aparelhos semelhantes na Alemanha em 1839 pelo físico e engenheiro hidráulico alemão Gotthilf Heinrich Ludwig

Hagen (HAGEN (1839)²⁷ apud ANDERSON (1995)) e na França em 1840 por Jean Léonard Marie Poiseuille, cientista francês formulou uma expressão matemática para a variação do fluxo laminar de fluidos em tubos circulares, (POISEUILLE (1840)²⁸ apud ANDERSON (1995)).

A Figura 37 ilustra esquematicamente um reômetro capilar.

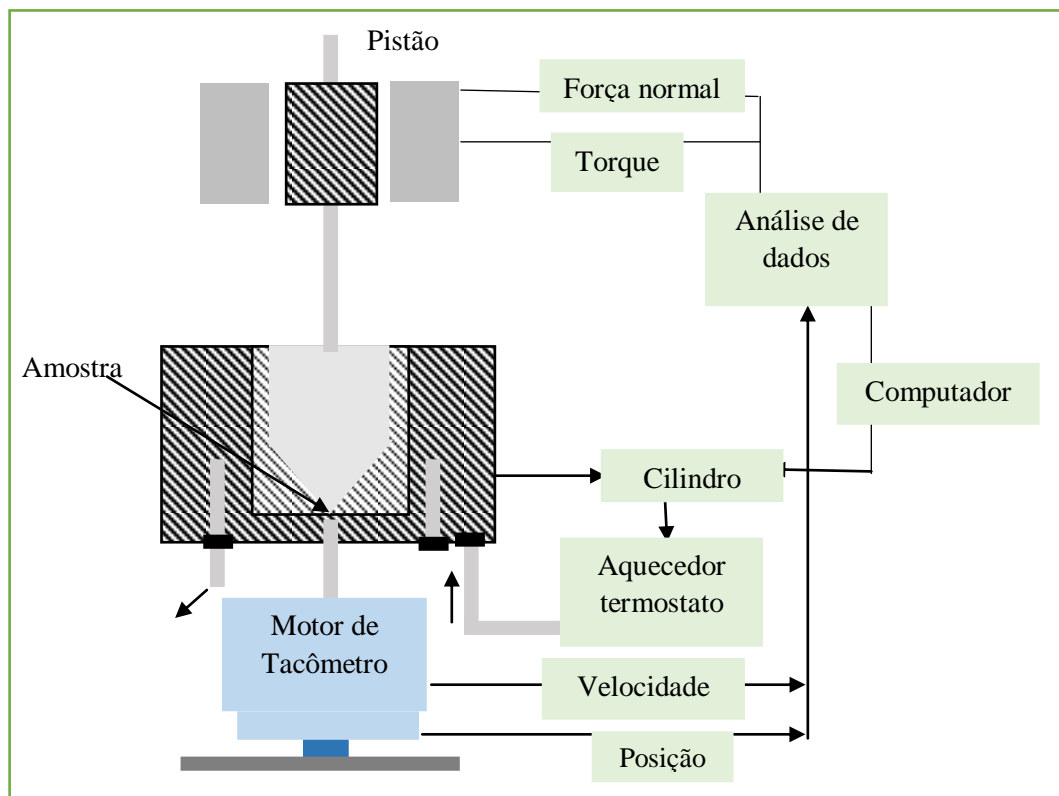


Figura 37: Esquema ilustrativo de um reômetro capilar.

Fonte: adaptado de MOCOSKO (1994).

De acordo com INSTRON (2015), os fundamentos da técnica de reometria capilar consistem em carregar uma amostra a ser ensaiada no reservatório (cilindro) com a temperatura controlada pelo reômetro capilar. Uma matriz capilar com diâmetro e comprimento conhecidos é montada na parte inferior do furo do cilindro. Para fazer a extrusão da amostra através da matriz capilar, um pistão é usado e a pressão resultante é medida na entrada da matriz. Sendo assim, a viscosidade de cisalhamento é calculada a partir do diâmetro e comprimento da matriz capilar, da velocidade do pistão e da pressão. Como é explicado no

²⁷ HAGEN, G. H. L. *Über die Bewegung des Wassers in engen cylindrischen Röhren. Poggendorf's Annalen der Physik und Chemie* v.46 p.423-442, 1839. ISSN: 0003-3804.

²⁸ POISEUILLE, L. J., *Comptes Rendus*, II, 961 e 1041, 1840.

item 3.8.5 Comportamento dos fluidos, a taxa de cisalhamento do ensaio varia para desenvolver uma curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

No reômetro capilar a queda de pressão é medida, sendo a soma entre uma contribuição da queda de pressão na entrada capilar e a queda de pressão no capilar, como ilustra Equação 4.

Equação 4: Equação da queda da pressão no reômetro capilar:

$$\Delta P_t = \Delta P_e + \Delta P_c$$

Onde:

ΔP_e é a queda da pressão na entrada do capilar.

ΔP_c é a queda de pressão no capilar.

De acordo com MACOSKO (1994) devem ser considerados fatores importantes para grande perda de energia gerada, como descrito pela Equação 5.

Equação 5: Equação da pressão total:

$$P_t = \Delta P_f + \Delta P_r + \Delta P_{en} + \Delta P_s + \Delta P_c + \Delta P_{atm}$$

Onde:

$P_t = \Delta P_e + \Delta P_c$
 P_t é a pressão total.

ΔP_f é a queda de pressão devido ao cisalhamento entre o pistão e a parede do reservatório.

ΔP_r é o aumento de pressão devido ao escoamento em que a velocidade e a pressão em um determinado ponto não variam com o tempo (escoamento plenamente estacionário).

ΔP_{en} é o aumento de pressão causado pela perda de carga na entrada do capilar. O aumento se dá devido às propriedades visco-elásticas poliméricas, como também devido ao esforço para bombear o fluido do reservatório para o capilar. Parte da energia é absorvida e armazenada pelo fluido para passar através do capilar.

ΔP_s é devida às tensões normais, às tensões superficiais na saída do capilar e ao rearranjo no fluxo de velocidade.

ΔP_c é a queda de pressão no interior do capilar.

Tanto os termos de entrada (ΔP_{en}), como o de saída (ΔP_s), são analisados conjuntamente em um único termo, no caso ΔP_{es} . Porém, como descrevem PEREIRA e BENIRSCHKE (2005), para cálculo dos dados obtidos a partir de um reômetro de seção circular, um sensor de pressão (de 1 a 2 mm de diâmetro) é colocado próximo à entrada do capilar, porém, a seção reta do capilar não comporta um sensor de pressão em termos dimensionais. Assim a queda de pressão, ou perda de carga, requerida para determinar a tensão de cisalhamento, é determinada somente pela diferença de pressão entre a entrada do capilar e a pressão atmosférica (na saída do capilar).

Portanto, as distorções nas medidas de pressão devido à relação dos dados de entrada e saída (ΔP_{es}) obtidos através de um sensor circular necessitam de uma correção. Para tal, BAGLEY (1957) sugeriu uma metodologia que consiste em realizar várias medidas de pressão nas mesmas condições (com o mesmo polímero e todos os capilares com o mesmo diâmetro), excetuando somente a relação comprimento/diâmetro (L/D) que deve ser diferente. Torna-se importante salientar que, quanto menor a relação L/D for, maior será o erro percentual na leitura do valor da viscosidade devido aos efeitos de entrada.

Para a correção de BAGLEY (1957), devem ser traçadas curvas de variação de pressão (ΔP) para uma dada taxa de deformação e valores diferentes L/D . Como resultado no diagrama $\Delta P \times L/D$, obtém-se uma linha reta. Esta deve ser extrapolada para $L/D = 0$, ou seja, a intersecção da curva com o eixo das abscissas. O valor encontrado é ΔP_{es} , ou seja, a perda de pressão devido aos efeitos de entrada para um capilar de comprimento igual a zero ($L/D = 0$).

3.8.7 Correção de Rabinowitsch

Para matrizes tanto de seção circular, como de seção retangular, quando o fluido analisado possui características não Newtonianas, é necessário outra correção, para ajustar o desvio do comportamento não Newtoniano. A taxa de cisalhamento desses fluidos na parede do reômetro capilar é expressa segundo a Equação 6 Equação de Bruno Rabinowitsch, (RABINOWITSCH (1929)²⁹ *apud* PEREIRA e BENIRSCHKE (2005), químico judeu da Letônia, sobrevivente do Gueto de Riga (pequeno campo de concentração nazista), e um dos

²⁹ RABINOWITSCH, B. Z. *On the Viscosity and Elasticity of Sols. The Journal of Physical Chemistry Leipzig* 145A. p.1, 1929. ISSN 1932-7447.

inventores do Polypropenonitril. A equação de Rabinowitsch teve continuidade com o alemão Karl Weissenberg, como ressalta CONRADS *et al.* (2006).

Equação 6: Equação de Rabinowitsch:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4 Q}{\pi R^3} \left(\frac{3 + b}{4} \right)$$

Onde:

$\dot{\gamma}_w$ é a taxa de cisalhamento verdadeira

Q indica a vazão volumétrica.

R é o raio do canal capilar

$\left(\frac{3+b}{4} \right)$ é a correção de Rabinowitsch

Se o fluido obedece à Lei da potências, então $b = \frac{1}{n}$

n é relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento possuem uma relação

única (a viscosidade): $n = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w}$

3.8.8 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A Análise Dinâmico Mecânica, *Dynamic Mechanical Analysis* (DMA)³⁰, ou Espectrometria Dinâmico Mecânica, *Dynamics Mechanical Spectroscopy* (DMS), ou também Análise Térmica Dinâmico Mecânica, *Dynamic Mechanic Thermal Analysis* (DMTA), de acordo com CASSU e FELISBERTI (2005), NAIR *et al.* (2009) WUNSERLICH e TURI (1997) objetiva medir as propriedades macroscópicas (*e.g.* propriedades mecânicas) as relaxações moleculares associadas a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares da estrutura do material, como também a mudanças conformacionais.

Um sólido elástico ou Hookeano, a deformação é proporcional à tensão aplicada. Um material viscoso ideal obedece à lei de Newton, como visto no item 3.8.5 Comportamento dos

³⁰ De acordo com JUSTIA PATENTS (2015), há vários pedidos de patente do DMA e suas inovações, incluindo Robert Danley da TA Instruments Waters LLC, em 1998, também o principal inventor do DSC.

fluidos⁰, e como explicam MORAN *et al.* (2005), estabelece que a tensão e a taxa de cisalhamento estão relacionadas através da viscosidade. Já os materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico intermediário, ou seja, viscoelásticos, Cf. Figura 38.

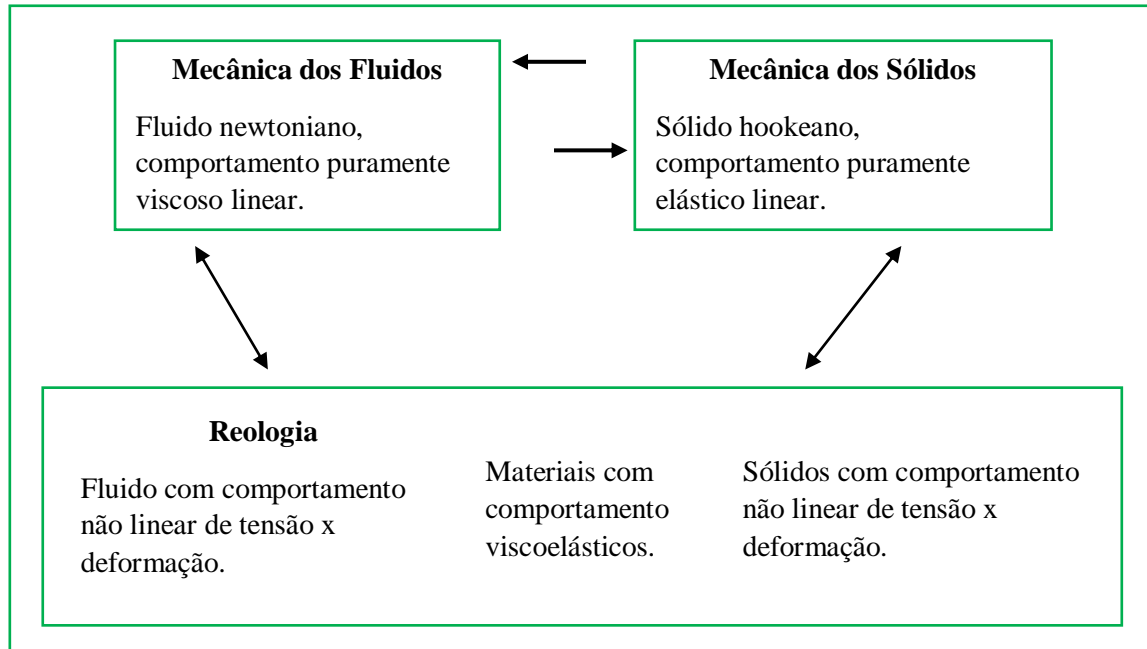


Figura 38: Esquema representativo do comportamento reológico dos materiais.
Fonte: Adaptado de PIRES (2010).

O Analisador Dinâmico Mecânico mede as propriedades viscoelásticas da amostra (sólida ou líquida viscosa) aplicando uma tensão ou deformação mecânica oscilatória (senoidal) de baixa amplitude, em função da frequência, tempo, temperatura, pressão e esforço, como sintetizam CASSU e FELISBERTI (2005), NAIR *et al.* (2009) e WUNSERLICH e TURI (1997). Tanto o tempo de experimento, como a força dinâmica com um conjunto de frequências pré-estabelecidas, e a temperatura, influenciam diretamente na contribuição elástica e viscosa do comportamento mecânico do polímero, de acordo com ALVES e MANO (2000) ALVES *et al.* (2003), CASSU e FELISBERTI (2005) e NAIR *et al.* (2009).

A Figura 39 apresenta a representação esquemática de um equipamento típico para ensaio de DMA, no caso EXSTAR DMS6100 usado para experimentos deste trabalho no laboratório LEPCom.

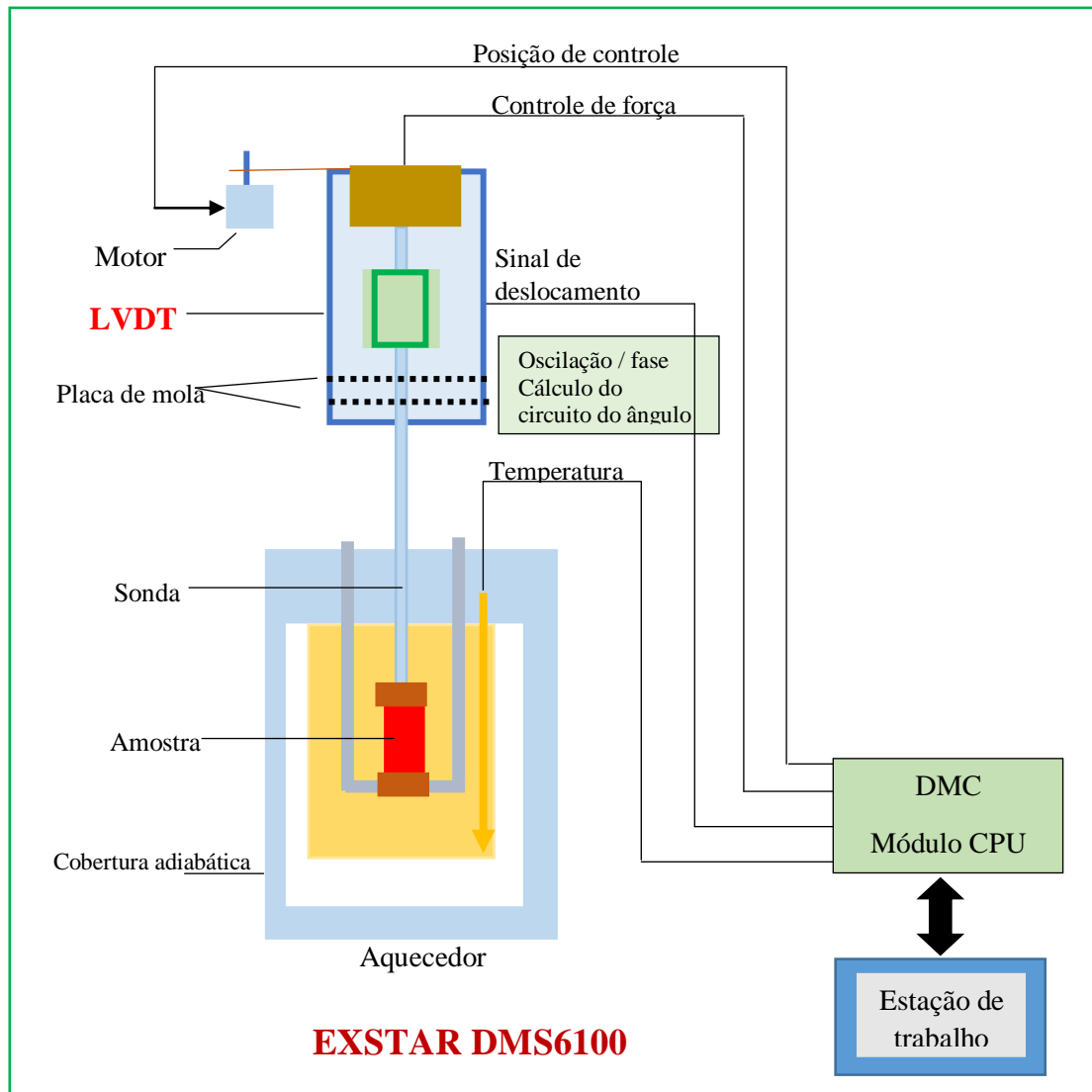


Figura 39: Representação esquemática do equipamento EXSTAR DMS6100.
Fonte: Adaptado de SII (2012).

De acordo com a ilustração da Figura 39, a força gerada é aplicada na amostra, assim a solicitação mecânica tende a modificar o estado conformacional. A amostra responde com o estiramento característico do estado deformacional das moléculas durante o ensaio. Como explica SII (2012), a deformação é medida usando um transformador diferencial linear (Cf. LVDT, na Figura 39). A viscosidade é calculada a partir da mudança de fase entre a tensão e a deformação. Ainda de acordo com SII (2012), a deformação gerada por fluência de expansão térmica da amostra é compensada por uma função de correção de expansão térmica.

Como ilustra WASILKOSKI *et al.* (2009) na Figura 40, para a obtenção dos dados experimentais, é necessário comparar a curva correspondente ao estímulo imposto com a curva de resposta descrita durante o experimento: os parâmetros de entrada e saída do DMA.

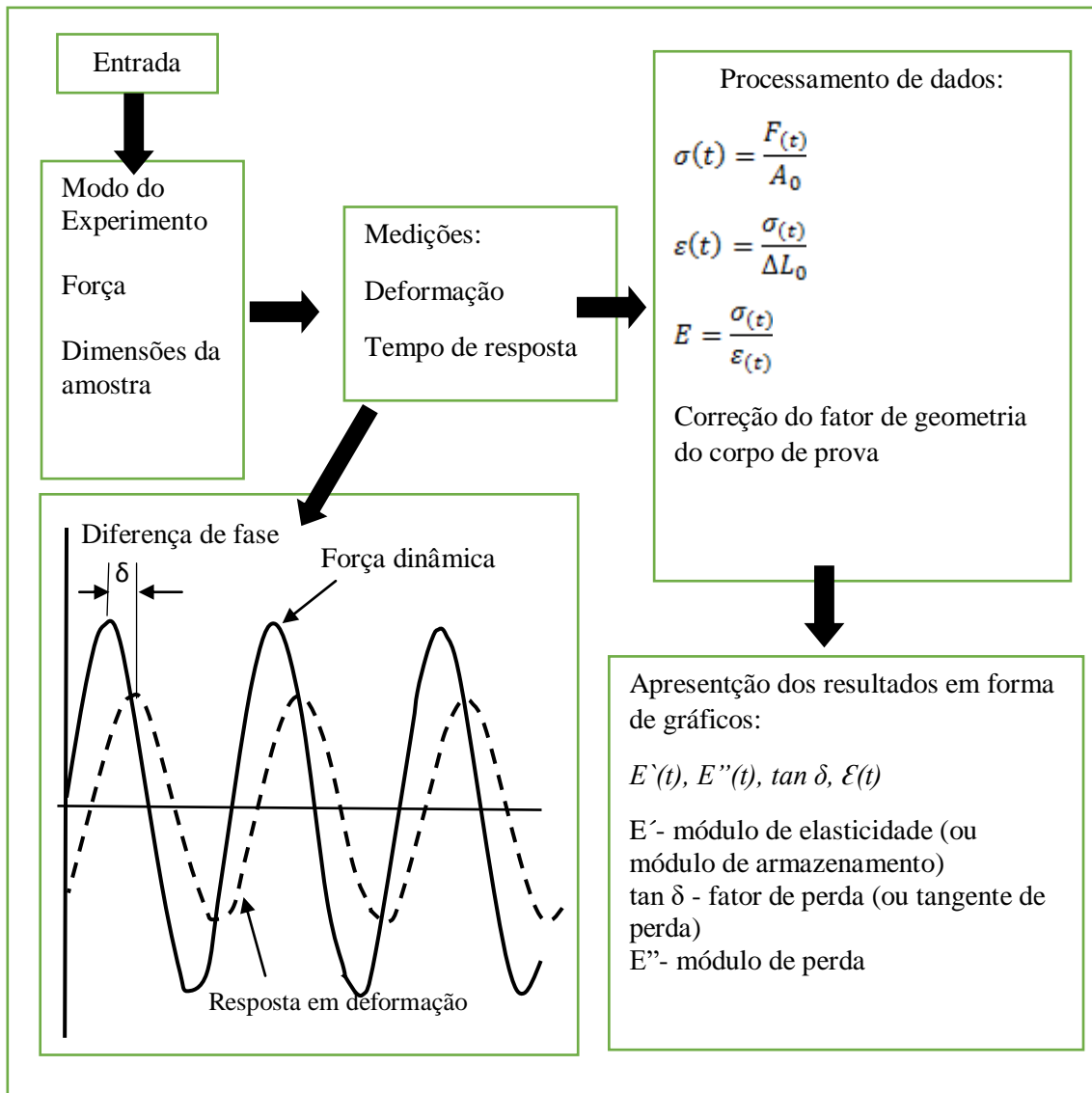


Figura 40: Representação esquemática da forma de medição do DMA.

Fonte: adaptado de WASILKOSKI *et al.* (2009).

Acompanhando a ilustração de WASILKOSKI *et al.* (2009), a corrente que passa pelo transdutor é equivalente à força aplicada, sendo aplicada várias intensidades de corrente no transdutor em diversas frequências, medindo o deslocamento da haste. Já que a massa com que o aparelho foi calibrado é conhecida, calcula-se a força equivalente. No porta-amostra, com a amostra colocada, se determina a frequência e a força que será aplicada. Como o DMA mede a amplitude de deformação e o deslocamento de fase, a massa em movimento é determinada, ou seja, o processo inverso da calibração. Sintetiza NETO (2013) que a amostra é submetida a uma tensão senoidal, e esta responde com uma deformação também senoidal, mas com o ângulo fora de fase (ângulo de defasagem δ).

Os parâmetros mecânicos são apresentados na forma de curvas em relação à temperatura ou ao tempo, sendo o comportamento dessas curvas diretamente relacionado à estrutura molecular da amostra. Na Figura 41, NETO (2013) ilustra didaticamente as curvas DMA do comportamento mecânico de um material viscoelástico em função da temperatura, com início no estado sólido até o estado líquido de acordo com as mudanças causadas pela temperatura no material.

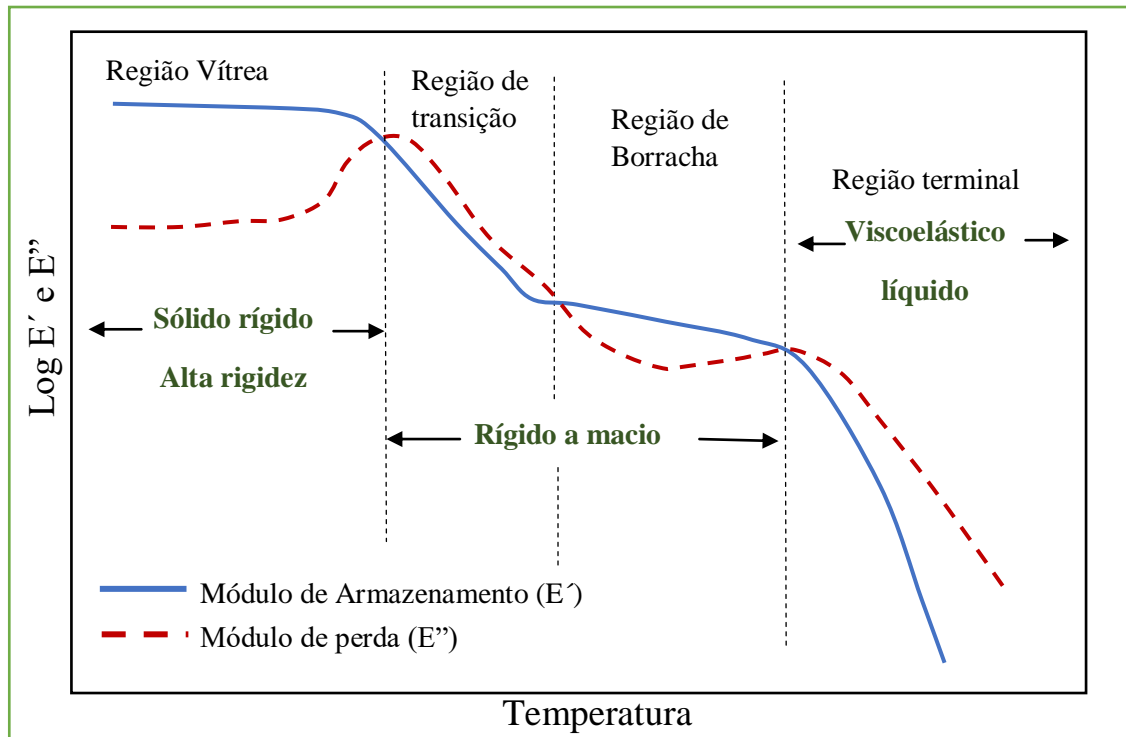


Figura 41: Curvas DMA de elasticidade e cisalhamento típicas para o comportamento viscoelástico de um material.

Fonte: adaptado de NETO (2013).

As curvas DMA para o módulo de armazenamento e tangente de perda para um material que apresenta várias transições durante seu aquecimento, demonstradas por NETO (2013), são representadas na Figura 42.

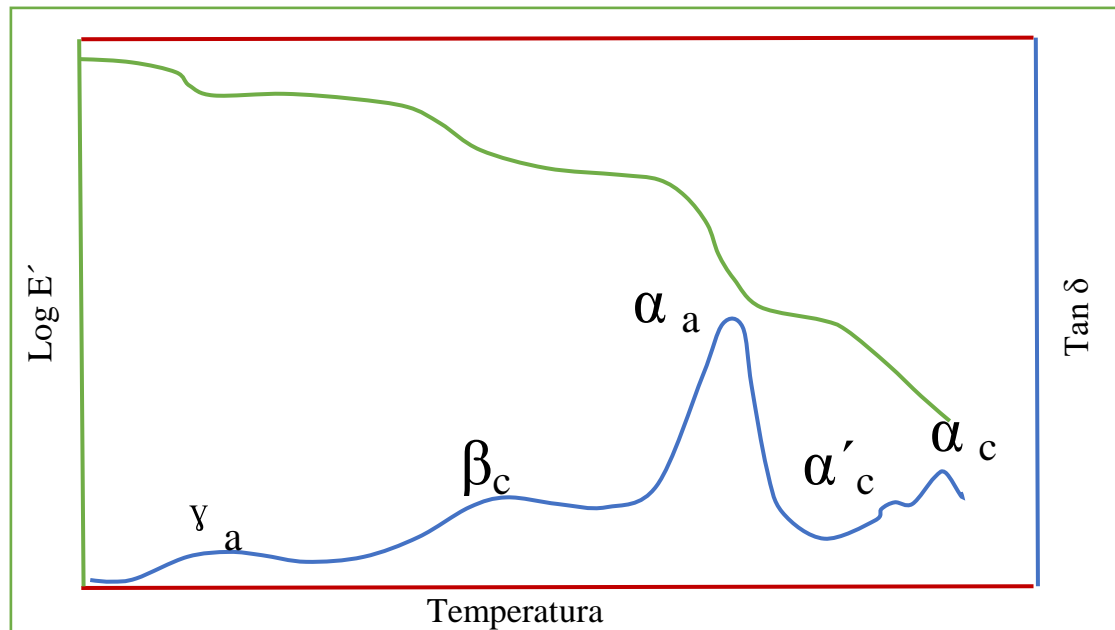


Figura 42: Curvas DMA para módulo de armazenamento e $\tan \delta$.
Fonte: adaptado de NETO (2013).

Na Figura 42, NETO (2013) apresenta didaticamente uma curva da tangente de perda ($\tan \delta$), onde o pico mais alto da curva $\tan \delta$, nomeado α_a , equivale à T_g do material. As transições β_c e γ_a são relacionadas tanto às relaxações de grupos, como também à parte de grupos laterais presentes nas fases amorfas, ou ainda se relacionam a aditivos de formulação, ou mesmos impurezas. As transições α_c e α'_c são relacionadas às fases cristalinas associadas a processos de fusão.

3.8.9 Ângulo de contato

A técnica de determinação do ângulo de molhabilidade, ou ângulo de contato, apresenta, o valor em graus do ângulo que uma substância forma com a superfície, de acordo com FARIAS *et al.* (2011). Esta técnica é baseada no Método de Gota Sessil, que é utilizado para a caracterização das energias de superfície sólida, sendo publicada por ANDREAS *et al.* (1938),³¹ *apud* LINS *et al.* (1990).

Tanto FARIAS *et al.* (2011) como MEIRON *et al.* (2004) convergem para a definição de molhabilidade como a manifestação macroscópica da interação interface de sólidos e líquidos.

³¹ ANDREAS, J. M.; HAUSER, E. A.; TUCKER, W. B. *Boundary Tension by Pendant Drops. Journal Physical Chemistry*, v.42 n.8, p.1001–1019,1938. ISSN 1932-7447.

Demonstra que há forças coesivas do líquido, e entre o sólido e líquido e forças adesivas. A Figura 43 e a Figura 44 exemplificam que as forças coesivas tendem a formar uma gota esférica, enquanto as adesivas tendem a espalhar o líquido sobre o sólido. Portanto, o ângulo de contato é determinado pela competição entre as forças de coesão e adesiva. Explicam FARIAS *et al.* (2011) e MEYER *et al.* (2006) que, para ângulos inferiores a 90° , o líquido é considerado molhante, assim como para ângulos acima de 90° não molhante. Estes remetem ao conceito de hidrofília e hidrofobia.

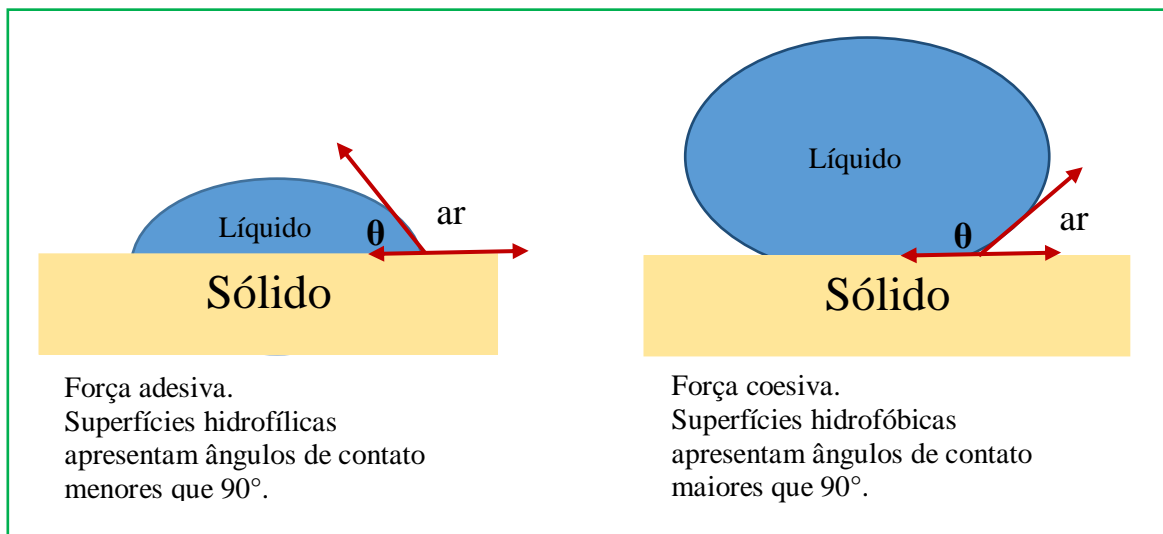


Figura 43: Forças adesivas e coesivas, ângulos molhantes e não molhantes.
Fonte: adaptada de BRENO *et al.* (1980)

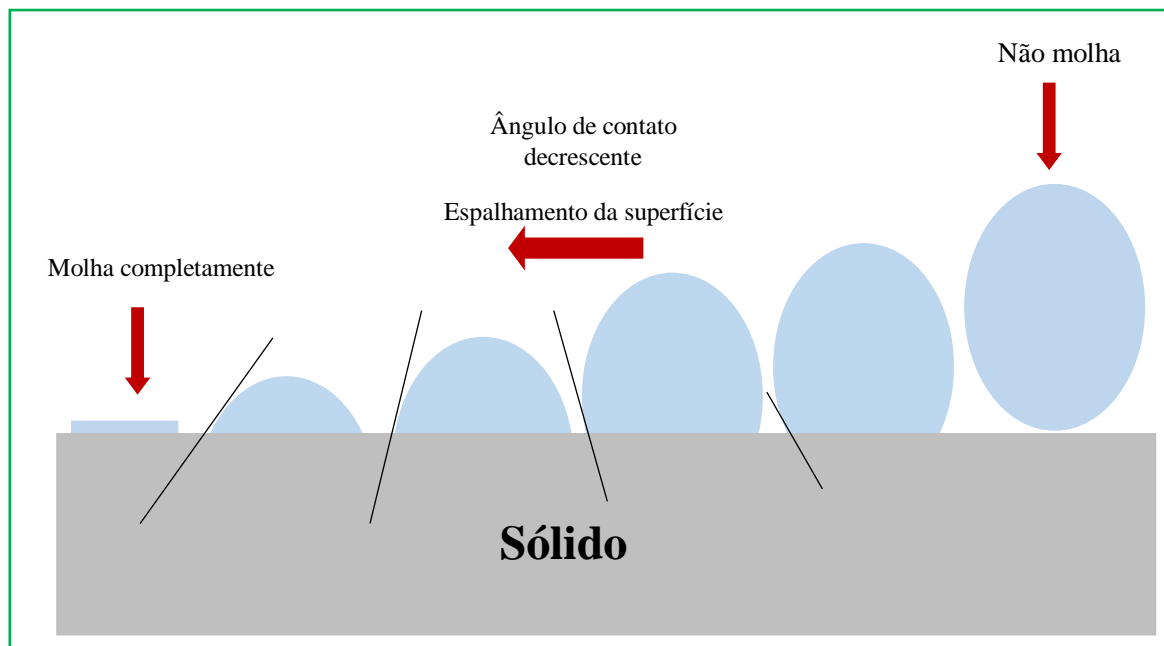


Figura 44: Comparação de molhabilidade.
Fonte: adaptado de FARIAS *et al.* (2011) e MEYER *et al.* (2006)

A hidrofília é a afinidade de um material por água. De acordo com MEYER *et al.* (2006), a hidrofília difere da hidrofobia em relação à competição entre a energia livre interfacial de coesão do sólido, quando imerso na água, e a energia livre de coesão do líquido.

A Figura 45 ilustra o medidor de ângulo de contato Digidrop modelo DGD inst DI usado no LEPCoM, unidade de base e portátil para medir ângulo de contato com câmera USB de alta resolução. A Figura 46 ilustra o procedimento para obtenção do ângulo de contato antes e depois do molhamento.



Figura 45: Medidor de ângulo de contato Digidrop modelo DGD inst DI.
Fonte: Adaptado de PHADKE (2014)

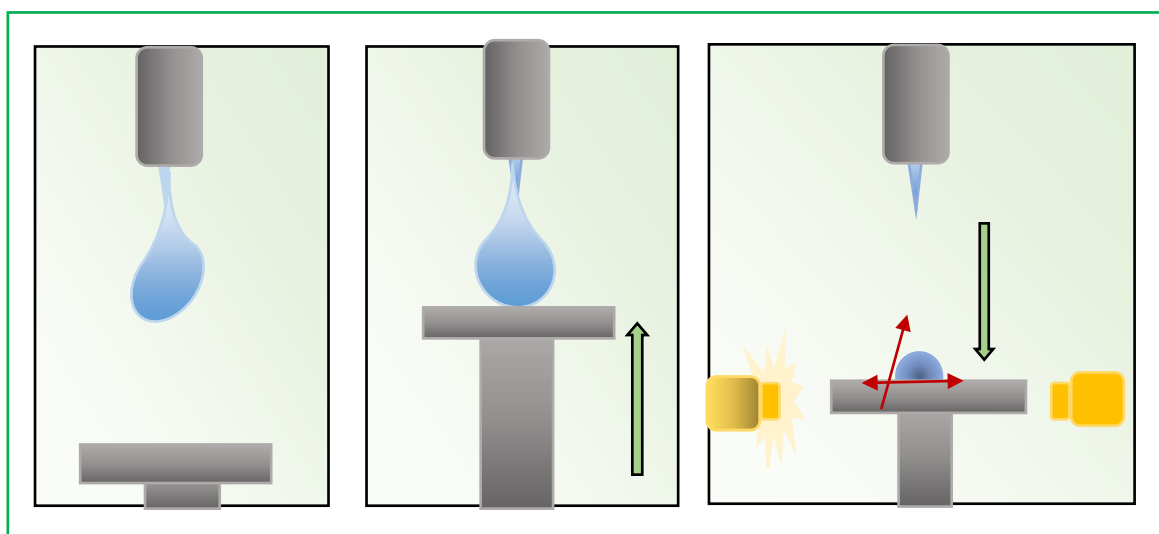


Figura 46: Representação do molhamento antes e depois da adesão durante o procedimento para obter o ângulo de contato.
Fonte: Adaptado de PHADKE (2014).

CAPÍTULO 4: METODOLOGIA

Para atender aos objetivos propostos neste trabalho, a metodologia é dividida em duas partes. A primeira parte descreve a metodologia da Abordagem Matricial da Avaliação do Ciclo de Vida Abreviado, assim como é a aplicabilidade neste estudo, diante dos filmes finos soprados de PEBD e PEBD + *TPS*, em quatro hipóteses e a ponderação destas com suas justificativas.

A segunda engloba a avaliação da reciclabilidade do PEBD e da blenda de PEBD + *TPS*, a qual foi realizada a partir de ciclos de extrusão que simulariam processos de reciclagem. Os materiais submetidos aos ciclos de extrusão e injeção foram, em seguida, caracterizados via ensaio mecânico de tração, Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), Ângulo de contato e Reometria Capilar.

4.1 Abordagem Matricial da Avaliação do Ciclo de Vida Abreviado – metodologia de GRAEDEL

A metodologia do presente trabalho se funde com a metodologia preconizada pelas normas *ISO* para uma ACV. No intuito de apresentar um estudo confiável, como também esclarecer pontos essenciais a um estudo comparativo de ACV, este capítulo aborda, como procedimento de execução de trabalho, os passos ditados pelas normas NBR *ISO* 14040 (2014) e NBR *ISO* 14044 (2014), e a matriz de GRAEDEL *et al.* (1995), aqui apresentada (*Cf.* Tabela 7).

Torna-se importante reafirmar que, como explica CHEHEBE (1997), dentro de uma ACV é possível inserir sub-metodologias desenvolvidas para a avaliação de impacto, como é caso da matriz de GRAEDEL *et al.* (1995). Esta, no entanto, é aqui denominada também de metodologia.

4.1.1 Objetivo e escopo da ACV

De acordo com CHEHEBE (1997), NBR *ISO* 14040 (2014) e NBR *ISO* 14044 (2014) e *ISO/TR* 14049 (2012), o escopo envolve o objetivo de avaliação, a descrição do produto

a ser pesquisado, e o limitando-o ao incluir o que é significativo. Nesta etapa é definido se o estudo é para comparação entre produtos, ou para obtenção de alguma certificação ambiental. Este trabalho é de natureza comparativa, em que são confrontados filmes finos soprados, sendo um de PEBD e outro de PEBD + *TPS*, em termos de reciclabilidade e biodegradabilidade.

CHEHEBE (1997) enfatiza três dimensões: onde iniciar e parar o estudo do ciclo de vida (extensão do ACV), quais e quantos subsistemas incluir (largura do ACV), e o nível de detalhamento do estudo (profundidade do ACV). Para que estas dimensões sejam adequadamente atendidas, no início do estudo, *i.e.* na definição do escopo, devem ser considerados os seguintes elementos:

a) Tipos, fontes e qualidade de dados:

Como impera a NBR *ISO* 14044 (2014), os dados a serem selecionados, os quais dependem do objetivo e escopo do estudo, podem ser coletados nos locais de produção ou processo, como também podem ser obtidos ou calculados a partir de outras fontes como informações de fornecedores ou revisão bibliográfica.

b) Unidade funcional:

A unidade funcional é a quantificação da função identificada, *i.e.* quantificação das entradas e saídas do sistema em termos ambientais, como definem CHEHEBE (1997) e NBR *ISO* 14044 (2014) e *ISO/TR* 14049 (2012), neste trabalho inventariado em 1000 kg de sacolas plásticas de PE.

c) Fluxo de referência e unidade de processo:

O fluxo de referência é a unidade operacional para execução do inventário, como explica CHEHEBE (1997). Já a unidade processo, é a subdivisão de sistemas relacionados aos produtos. Cada unidade de processo pode incluir, desde uma operação simples, até um grupo de operação. O que é transferido de uma unidade de processo para outra é denominado fluxo elementar de entrada ou de saída.

d) Limites geográficos e coleta de dados:

A descrição geográfica incluída nos limites do estudo é importante, como alega CHEHEBE (1997), devido aos efeitos de suas emissões nas condições locais ambientais. *Opus citatum*, há muitas informações precisas nos bancos de dados e na literatura técnica, sendo a escolha do método dependente do objetivo do estudo e da abrangência geográfica.

e) Requisito de qualidade de dados:

Devem ser definidos de maneira que possibilite a meta do objetivo e escopo. Este trabalho usa como requisito a denominada cobertura tecnológica, ou mistura tecnológica. Trata-se de uma média dos índices reais do processo tecnológico em análise, CHEHEBE (1997).

f) Fronteiras do sistema:

As fronteiras do sistema ou limites do sistema determinam quais processos elementares devem ser incluídos, estabelecendo limites para o estudo. As fronteiras são estabelecidas no início da fase de definição do objetivo e escopo, como esclarece COLTRO (2007), mas pode, durante o estudo, sofrer modificações.

As fronteiras precisam ser estabelecidas com relação aos sistemas naturais (*e.g.* fronteira entre o meio ambiente - biosfera ou ecosfera e sistema técnico ou tecnosfera) e geográficos (delimitação da área do sistema estudado), como explica COLTRO (2007). Além de que, como lembra CHEHEBE (1997), sendo o sistema de fronteiras um sistema físico, as unidades de processo obedecem às leis de conservação de massa e energia.

4.1.2 Abordagem Matricial da Avaliação do Ciclo de Vida

Na matriz de avaliação 5 x 5, matriz de avaliação de produto ambientalmente responsável, como explicam GRAEDEL *et al.* (1995), GRAEDEL (1996), GRAEDEL (1997) e GRAEDEL (1998), na primeira coluna estão explicitadas as cinco fases principais do ciclo de vida de um produto (*Cf.* Tabela 7).

A preocupação ambiental					
Estágio do ciclo de vida	Escolha do material	Uso de energia	Resíduos sólidos	Resíduos líquidos	Resíduos gasosos
Pré-manufatura	(1,1)	(1,2)	(1,3)	(1,4)	(1,5)
Manufatura do produto	(2,1)	(2,2)	(2,3)	(2,4)	(2,5)
Embalagem e transporte do produto	(3,1)	(3,2)	(3,3)	(3,4)	(3,5)
Uso do produto	(4,1)	(4,2)	(4,3)	(4,4)	(4,5)
Descarte e reciclagem	(5,1)	(5,2)	(5,3)	(5,4)	(5,5)

Tabela 7: Matriz de Abordagens para a Avaliação do Ciclo de Vida Abreviada
Fonte: GRAEDEL *et al.* (1995)

A primeira fase é a de pré-manufatura, realizada por fornecedores, geralmente desde a extração de recursos até a produção da matéria-prima (do berço ao portão). A segunda fase é a da manufatura (por conta do fabricante), e em sequência a fase da embalagem e transporte (ambas do portão ao portão). Já a quarta fase, é por conta do cliente e não controlada diretamente pelo fabricante (também do portão ao portão), mas sim influenciada pela forma como os produtos são concebidos, como também pelo grau de interação fabricante e consumidor (*e.g.* coleta de resíduos perigosos, embalagens). Por fim, a quinta e última fase, é a interrupção da vida de um produto, quando o produto será descartado. Nesta, é considerado do portão ao túmulo, quando o fim de vida é o aterro, ou do portão ao nascimento, quando o produto é reinserido na cadeia produtiva pela reciclagem.

Explicam GRAEDEL *et al.* (1995), GRAEDEL (1996), GRAEDEL (1997) e GRAEDEL (1998) e HUR *et al.* (2005), que, para cada uma das cinco fases, são discutidos e ponderados cinco pontos: escolha do material, uso de energia, resíduos sólidos, resíduos líquidos e resíduos gasosos. Completam JOHANSSON, *et al.* (2001) e WEITZ *et al.* (1996), que a classificação é baseada tanto na “gravidade dos impactos, como também nas possibilidades em reduzi-los”, *i.e.* este sistema de pontuação fornece um meio simples de opções de comparação.

A ponderação é feita através de parâmetros, *Cf.* ANEXO B, onde são escolhidos um número como elemento da matriz, como resumem GRAEDEL (1996), GRAEDEL (1997), GRAEDEL (1998), GRAEDEL e ALENBY (1995), GRAEDEL e ALENBY (1998), GRAEDEL e LIFSET (2016), CRAWFORD (2008), GEORGAKELLOS (2005), HUR *et al.* (2003), PATANAVANICH (2011) e SHATKIN e LARSEN (2016), que varia de 0 (zero) (maior impacto sobre o meio ambiente) a 4 (quatro) (menor impacto).

Para o preenchimento da matriz, no caso deste trabalho, para a matriz de cada uma das quatro hipóteses, são discutidos os conceitos, como é indicado por GRAEDEL *et al.* (1995), através de acompanhamento *in loco*, procurando documentar com visitas técnicas, informações de fornecedores e banco de dados, como também consulta a vasta bibliografia. Estes conceitos orientam a pontuação de acordo com os parâmetros do ANEXO B, conseguindo assim traduzir os resultados dos estágios em ponderação.

No decorrer da ponderação e preenchimento das matrizes das hipóteses, cada etapa é justificada e comparada com as tabelas para ponderação da metodologia, ou *checklists* (*Cf.* ANEXO B), idealizada por GRAEDEL *et al.* (1995) e GRAEDEL (1998).

Como explicam JACOVELLI e FIGUEIREDO (2003), apesar da análise poder parecer subjetiva, definida por números inteiros na matriz, são ótimas análises comparativas através de procedimentos e dos *checklists*, apresentando uma matriz com rapidez no entendimento da ACV pelos envolvidos. *Opus citatum*, uma determinada linha de produto pode ser planejada para gerar a maioria de seus impactos ambientais durante a fabricação e poucos durante o uso pelo cliente. Dessa forma, a linha correspondente à

fabricação poderá ser valorizada mais pesadamente, assim como o uso do produto pelo cliente ponderado de maneira mais branda.

Após avaliação realizada para cada elemento da matriz de acordo com o *checklist*, como explicam GRAEDEL (1995), GRAEDEL e ALENBY (1995a), GRAEDEL e ALENBY (1995), GRAEDEL (1998), HOCHSCHORNER, FINNVEDEN (2003) e SAMPATTAGULL *et al.* (2012), a Responsabilidade Ambiental de um Produto (RERP), ou Classificação Geral do Produto Ambientalmente Responsável (CGRerp), é calculada como a soma dos valores de elementos (M_{ij}) da matriz, como mostra a Equação 7.

Equação 7: CGRerp:

$$CGR_{erp} = \sum_i \sum_j M_{ij}$$

Sendo 25 elementos na matriz, a classificação máxima do produto será 100.

Finalizando, cada índice da matriz é transferido para o gráfico alvo, *Cf.* Figura 47. De acordo com TODD e CURRAN (1999), o gráfico alvo é um formato de comunicação do resultado do estudo de GRAEDEL *et al.* (1995) é claro e objetivo, bem útil para prevenir mau uso dos resultados.

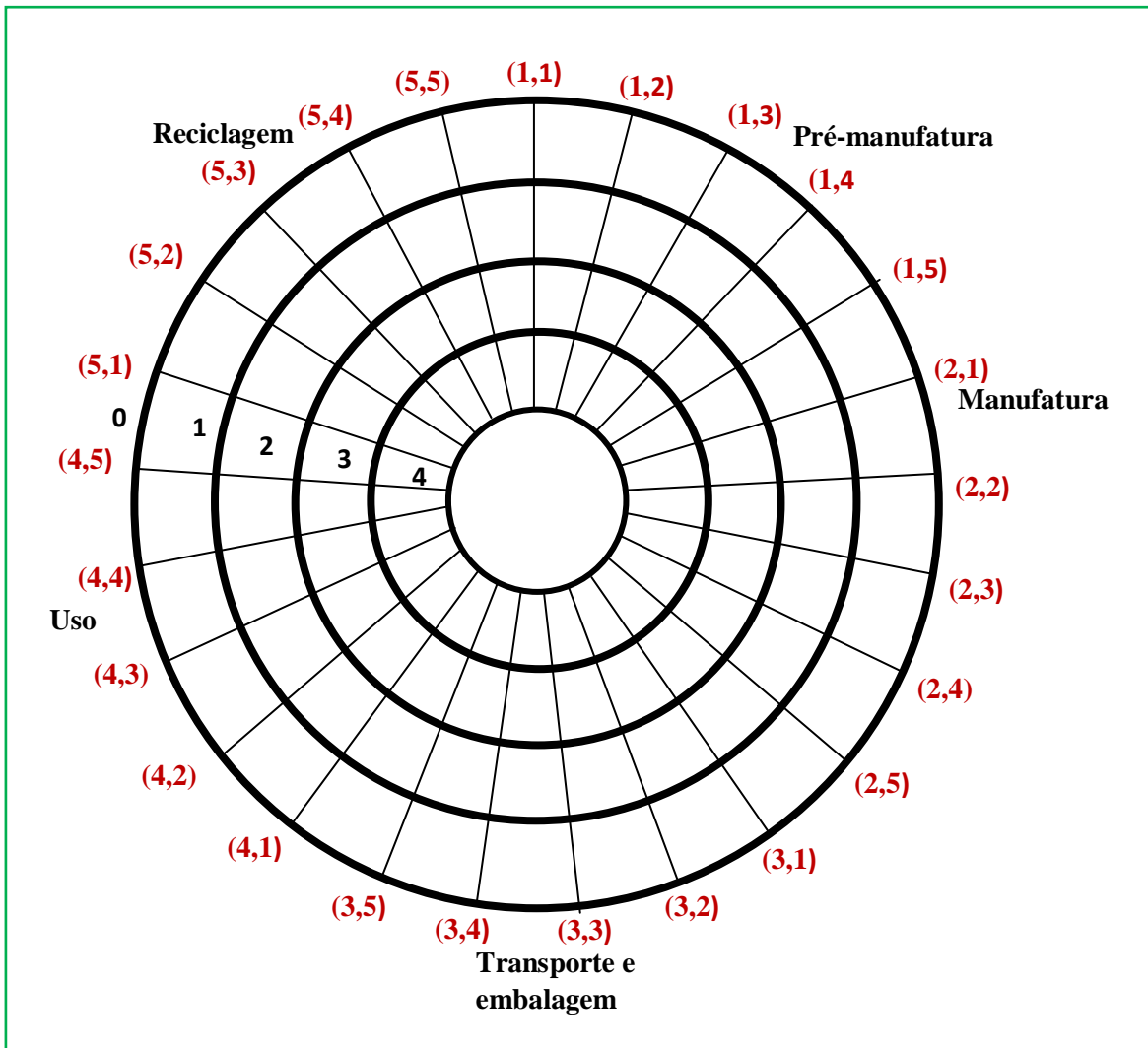


Figura 47: Exemplo do gráfico alvo para comunicação dos resultados da metodologia Avaliação Matricial do Ciclo de Vida.

Fonte: GRAEDEL *et al.* (1995).

4.1.3 Formatação do objetivo e escopo

Neste trabalho, a unidade funcional é o 1 kg, ou seja, o peso do objeto de estudo (unidade + função). As comparações entre sistemas neste trabalho devem ser feitas com base na mesma função, e quantificada por 1 kg. O fluxo de referência é a quantificação de filmes soprados de PEBD para gerar um valor fixo de emissões de CO₂, em comparação à quantificação de filme soprado de PEBD + TPS para gerar um valor fixo de emissões de CO₂.

Quanto aos limites geográficos, este trabalho não enfoca uma empresa específica, nem de um laboratório específico, mesmo havendo várias menções ao laboratório LEPCOM da UFMG, pois o intuito é uma avaliação geral da biodegradação e reciclagem dos

filmes soprados de PEBD e PEBD + TPS. Portanto, não há uma localização geográfica precisa.

Com relação à energia, é importante ressaltar que neste trabalho, a palavra energia refere-se a energia bruta. Como explica ANDRADY (2003), a chamada energia bruta inclui quatro componentes:

- a) Energia diretamente consumida pelas operações de processamento (*e.g.* energia hidroelétrica);
- b) Energia utilizada por todas as operações de transporte dentro da sequência de processamento (*e.g.* combustível e óleos e graxas para manutenção de veículo);
- c) Equivalente de energia de qualquer matéria-prima usada no sistema (*e.g.* acúmulo do consumo de energia de uma etapa para outra);
- d) Energia produzida pela própria indústria para o processo de produção (*e.g.* quando é gerado vapor na própria indústria);

A parte do consumo não é abordada neste trabalho, pois trata-se do comportamento dos usuários de cada localidade e de questões organizacionais municipais, sendo poucos os impactos durante o uso pelo cliente. Assim é empregando o critério de corte *gate-to-gate* (Cf. Tabela 5: Tipos de “cortes” em uma ACV).

Este critério tem o aval de GRAEDEL (1998), pois uma determinada linha de produtos, mesmo que gere a maioria de seus impactos durante a fabricação e degradação, pode gerar poucos impactos durante o uso do cliente, como o caso das sacolas plásticas. O corte de etapas da ACV é também defendido por CHEHEBE (1997) e COLTRO (2007), pois em algum ponto pode ser necessário a paralização do adicionamento de dados (ou processos), desde que não altere os resultados da avaliação. Portanto, como destino final, o produto é encaminhado à biodegradação em aterro sanitário.

4.1.4 Análise do Inventário e Análise do Impacto

Como explicado no item 3.7.3 Fases e princípios da ACV, as fases da Análise do Inventário e Análise do Impacto estão neste trabalho diretamente ligadas e desenvolvidas junto à metodologia de GRAEDEL *et al.* (1995).

A alocação dos limites de sistema foi dividida em quatro hipóteses para comparação, como mostra a Tabela 8. A cada uma destas hipóteses é aplicado os quesitos da metodologia GRAEDEL *et al.* (1995).

Filme fino soprado de PEBD + TPS	<p>Hipótese 1: Engloba a pré-manufatura, processo de transformação de filmes soprados finos, embalagem e transporte do produto e descarte em aterro (<i>Cf.</i> Figura 48).</p> <p>Hipótese 2: Engloba a pré-manufatura, processo de transformação de filmes soprados finos, embalagem e transporte do produto, reciclagem e descarte em aterro (<i>Cf.</i> Figura 53).</p>
Filme fino soprado de PEBD	<p>Hipótese 3: Engloba a pré-manufatura, processo de transformação de filmes soprados finos, embalagem e transporte do produto e descarte em aterro (<i>Cf.</i> Figura 54).</p> <p>Hipótese 4: Engloba a pré-manufatura, processo de transformação de filmes soprados finos, embalagem e transporte do produto, reciclagem e descarte em aterro (<i>Cf.</i> Figura 55).</p>

Tabela 8: Hipóteses para a Avaliação do Ciclo de Vida.

4.2 Primeira hipótese

A Figura 48, apresenta o sistema fronteira da hipótese 1.

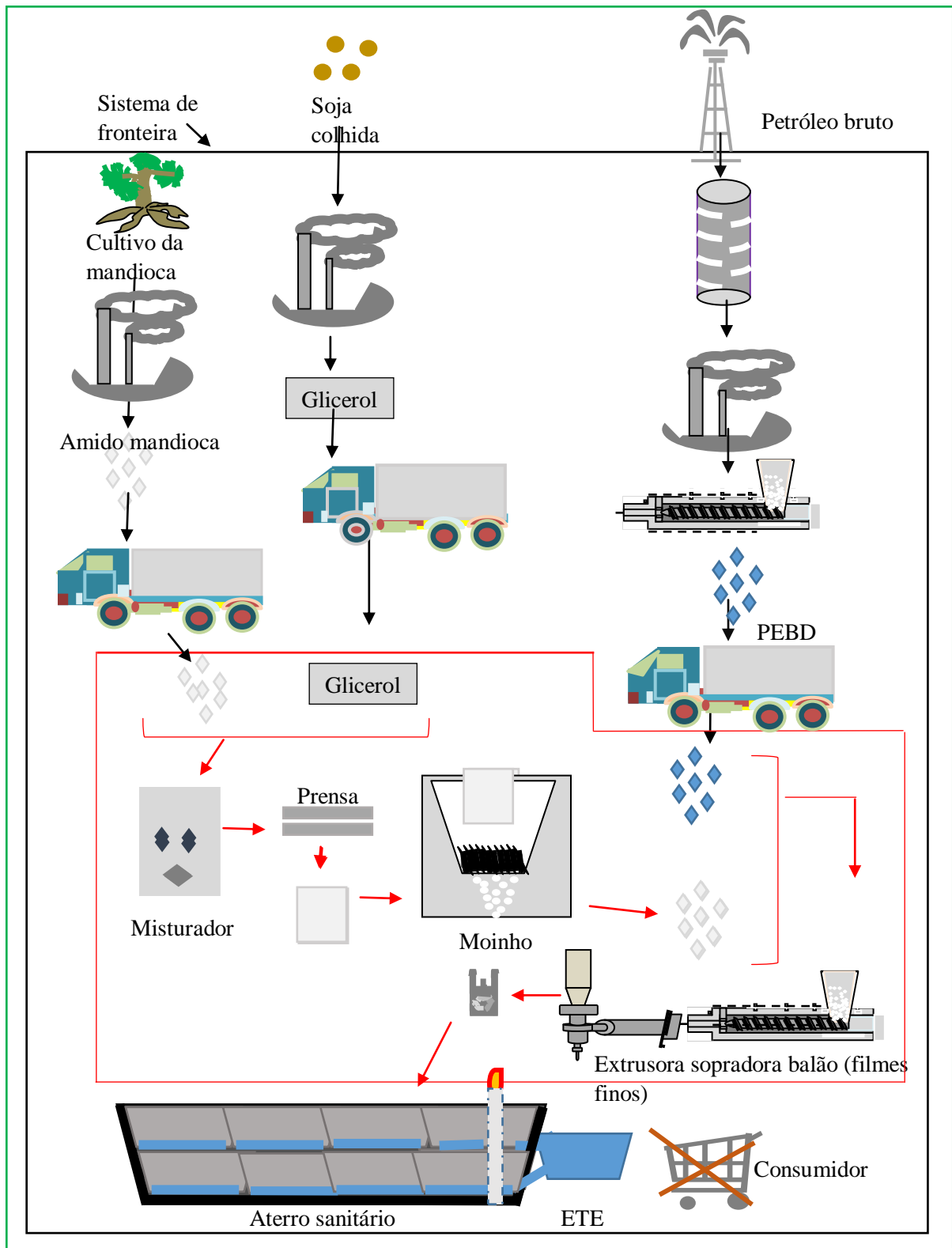


Figura 48: Sistema fronteira da hipótese 1: amido de mandioca + glicerol + PEBD – matéria-prima, manufatura e biodegradação.

O sistema de fronteira da hipótese 1 inicia na pré-manufatura, em que engloba o ciclo de vida do amido desde o plantio da mandioca até o processamento em amido, depois o glicerol a partir da soja colhida, transesterificação para o biodiesel e a destilação para a produção de glicerol após a evaporação de álcoois e, por fim, o petróleo bruto dá entrada no processo de refino até o PEBD granulado.

Todos os produtos são embalados e transportados até o local da manufatura, podendo ser em uma unidade fabril ou em um laboratório, em que o amido e o glicerol passam por um misturador e uma prensa, formando assim o amido termoplástico. Este é picotado por um moinho e submetido à uma extrusora junto ao PEBD. A extrusora trabalha em conjunto com uma sopradora balão, ou sopradora de filmes finos. O produto final é encaminhado para biodegradação ou aterro sanitário.

4.2.1 Pré-manufatura

A pré-manufatura, de acordo com GRAEDEL *et al.* (1995), como o primeiro estágio do ciclo de vida, trata os impactos ambientais como uma consequência das ações necessárias para extrair materiais de seus reservatórios naturais, assim como transportá-los para instalações de processamento, e por fim transportá-los para o local de fabricação do novo produto.

Como a matéria-prima é proveniente de fornecedores, muitos dados são por estes fornecidos, sendo importante analisá-los, pois, nesta fase do ciclo de vida, também há a avaliação dos impactos da fabricação dos pré-manufaturados. As classificações que se atribuem a esta fase do ciclo de vida são parametrizadas pelo item 1- Pré-manufatura, e subitens de 1.1 ao 1.5 do Anexo B. As três matérias-primas: amido de mandioca, glicerol e PEBD, são analisados do berço ao portão, ou seja, portão do local de manufatura).

4.2.1.1 Amido de mandioca

Tendo como fronteira do sistema o cultivo, colheita, transporte e processamento, esta parte do trabalho inventaria o plantio da mandioca até o amido, sendo baseada no trabalho de NWEKE (1992), no de KHONGSIRI (2009) e nos já citados estudos de

HOWELER *et al.* (2011) e SRIROTH *et al.* (2000) (*Cf.* item 3.1.5 Produção e processamento do amido de mandioca). O primeiro autor faz uma análise do processamento da mandioca e seus impactos (*Cf.* Tabela 10: Tipos de resíduos e o seu impacto ambiental nas operações do processamento da mandioca), já o segundo tem como objetivo obter dados para o ICV desde a raiz de mandioca até a fécula, visando também consumo energético. A unidade funcional, de todos os autores supracitados, é especificada como uma tonelada de raiz de mandioca e 1 tonelada de fécula de mandioca.

KHONGSIRI (2009) considera que o preparo do solo para o plantio da mandioca contribui com o maior impacto negativo (46,8%), incluindo combate às ervas daninhas. Quando o preparo do solo é mecânico, o impacto pode ser reduzido melhorando a eficiência do motor, e assim a quantidade de combustível. *Opus citatum*, verificou que, com 20 % de redução de gásóleo utilizado, o impacto ambiental total de mandioca pode ser reduzido a 9%. O estágio dos fertilizantes pouco contribui, não sendo atribuído pelo o autor supracitado um percentual.

Resumidamente, KHONGSIRI (2009) verificou que para produzir 1 tonelada de raiz de mandioca tem-se os seguintes impactos ambientais:

- a) Potencial Depleção Abiótica (PDA), medido em relação ao efeito de 1 kg de Sb (antimónio ou estíbio).
- b) Potencial de Aquecimento Global (PAG), medido em relação ao efeito de 1 kg de CO₂.
- c) Potencial de Acidificação (PA), medido em 1 kg SO₂ (dióxido de enxofre).
- d) Potencial de Eutrofização (PU), medido em 1 kg PO₄³⁻ (íon fosfato).

A Tabela 9 mostra as principais categorias de impactos ambientais.

Categoria de Impacto	Escala	Dados relevantes de ICV	Fator de caracterização
Aquecimento global	Global	Dióxido de Carbono (CO ₂) Dióxido de Azoto (NO ₂) Metano (CH ₄) Clorofluorcarbonetos (CFCs) Hidroclorofluorcarbonos (HCFCs) Brometo de Metil (CH ₃ Br)	Potencial de aquecimento global
Depleção do Ozônio	Global	Clorofluorcarbonetos (CFCs) Hidroclorofluorcarbonos (HCFCs) Brometo de Metil (CH ₃ Br)	Potencial de Depleção do Ozônio
Acidificação	Regional Local	Óxido de Enxofre (SO _x) Óxido de Azoto (NO _x) Ácido Hidroclorídico (HCL) Amônia (NH ₄)	Potencial de Acidificação
Eutrofização	Local	Amônia (NH ₄) Fosfato (PO ₄) Óxido de Azoto (NO) Dióxido de Azoto (NO ₂) Nitratos	Potencial de Eutrofização
Fumos fotoquímicos	Local	Hidrocarbonetos não-metano (NMHC)	Potencial de Criação de Oxidante Fotoquímico
Toxicidade terrestre	Local	Produtos químicos tóxicos com um registro de concentração letal para roedores	LC ₅₀ <i>Lethal Concentration</i> , (Concentração Letal) 50%

Tabela 9: Categorias de Impacto de Ciclo de Vida normalmente utilizadas.

Fonte: EPA (2013)

No entanto, como lembra YILMAZ (2013), há dificuldade na comparação dos diferentes tipos de impactos ambientais, devido à utilização de uma unidade diferente para cada tipo de avaliação. Exemplificando, kg CO₂ equivalente é a massa de CO₂ necessária para produzir o mesmo efeito (aquecimento global) que o objeto de estudo.

A Tabela 10 expõe os tipos de resíduos e os impactos ambientais gerados nas operações de lavagem, maceração, descamação, extração, secagem e cozimento, peneiramento e sedimentação.

Unidade de operação	Tipo de resíduos gerados	Impacto ambiental esperado
Lavagem	A matéria orgânica no solo.	Baixo impacto
Maceração (fermentação)	Cianeto difundido em rios, lagos ou água de volta. Matéria orgânica em maior quantidade.	Alta concentração no resíduo pode ser um problema se descartado diretamente no solo. A dissipação é rápida em cursos d'água. A matéria orgânica causa aumento da DBO e DQO assim como eutrofização (floração das águas) e mau cheiro.
Descamação	Cascas com fibras e alto teor de cianeto	Os resíduos podem se dispersarem durante a chuva. Odor estranho. O cianeto não pode estar inserido na alimentação.
Extração	Efluentes com alto teor de cianeto e matéria orgânica (principalmente amido).	Alta concentração de cianureto de hidrogênio (HCN) no efluente ao penetrar no solo pode matar as plantas. Teor de matéria orgânica pode contaminar o abastecimento de água e causar eutrofização e odor fétido.
Secagem e cozimento	Vapores cianeto, cinzas (de possíveis cascas e fibras).	O Vapor de cianeto não chega a ser um problema, a não ser se o processamento for feito em um ambiente fechado.
Peneiramento	Resíduo de fibras	Se exposto à chuva, a matéria orgânica pode infiltrar no solo e contaminar o lençol freático.
Sedimentação	Resíduo de amido. Desperdício de água.	Odor fétido. A matéria orgânica é um problema, causando alta DBO e DQO, e a eutrofização dos cursos de água.

Tabela 10: Tipos de resíduos e o seu impacto ambiental nas operações do processamento da mandioca.

Fonte: adaptado de FIORDAL *et al.* (2013), NWEKE (1992) e SRIROTH *et al.* (2000).

De acordo KHONGSIRI (2009), HOWELER *et al.* (2011), SOUZA *et al.* (2013) e SRIROTH *et al.* (2000), o processamento da mandioca para a extração de amido produz

grandes quantidades de efluentes ricos em matéria orgânica, o que representa 46,5%, que pode ser reduzido, segundo KHONGSIRI (2009), em até 88,1% do potencial de eutrofização, 41,2% do potencial de aquecimento global, após ETE.

De acordo com o levantamento de SALLA *et al.* (2010), com relação ao gasto energético da produção agrícola, um hectare (ha) de mandioca corresponde a 9.528,33MJ ha⁻¹. Os gastos energéticos são representados na Tabela 11.

Operações do cultivo da mandioca	(MJ ha ⁻¹)	(%)
Preparo da área	1.648,13	17,30
Plantio	487,10	5,11
Insumos	3.403,46	35,72
Condução da lavoura	862,74	9,05
Colheita	2.025,34	21,26
Transporte até a indústria	670,56	7,04
Depreciação energética	431,00	4,52
Total	9.528,33	100,00

Tabela 11: Demonstrativo do custo energético para a produção de mandioca
Fonte: SALLA *et al.* (2010).

TEIXEIRA *et al.* (2008) detectaram que, em uma fábrica de farinha de mandioca, os equipamentos que mais consomem energia elétrica (neste caso de fonte hidroelétrica) são o lavador e descascador, assim como o ralador de mandioca (consumo depende da rotação do equipamento). Para esta conclusão, foram considerados, para amostras de 0,1kg, a demanda de potência, a capacidade de processamento e o consumo específico de energia. No lavador e descascador, diminuindo a rotação de 22 para 10 min, o consumo específico de energia foi de 2,13 para 1,03kWh t⁻¹ e a potência de 2,64 para 1,27kW. No processo de ralação, ao diminuir a rotação de 2300 para 1300 min⁻¹, foi reduzido o consumo específico de 2,04 para 1,68kWh t⁻¹ e a potência de 3,01 para 2,44kW.

A ponderação do consumo de energia e suprimentos deve ser mensurada, como enfatizam CHEHEBE (1997) e YILMAZ (2013), para calcular o impacto total. Um

impacto que é muito significativo para alguns autores em determinada cultura ou região, pode ser considerado menos importante em outras regiões ou culturas, para outros autores. Portanto, todas as suposições feitas precisam ser transparentes no estudo.

Os parâmetros para ponderação estão no Anexo B, e a Tabela 12 retrata a ponderação da pré-manufatura do amido de mandioca.

Definição do Elemento	Índice do Elemento da Matriz	Valor do elemento	Explicação
<i>Pré –manufatura Amido de Mandioca</i>			
Seleção dos materiais	(1,1)	3	Apesar do preparo do solo constituir considerável impacto ambiental, a mandioca se adapta a vários tipos de solo, e seu processamento não exige grande complexidade industrial.
Uso de energia	(1,2)	2	O preparo da área e a colheita, quando mecanizada, exigem energia, assim como no processamento, ou seja, as fases em que são necessários o lavador, descascador e o ralador. Mas, como já citado, há boas chances de minimização do consumo de energia.
Resíduos Sólidos	(1,3)	3	Os resíduos sólidos constituem 14,316% do resíduo sólido, mas, no entanto, boa parte pode servir para alimento animal.
Resíduos Líquidos	(1,4)	1	Alta concentração de cianureto de Hidrogênio (HCN)
Resíduos Gasosos	(1,5)	4	A matéria orgânica causa alta DBO e DQO, e a eutrofização. Possibilidade de contaminação do lençol freático. Mas há alternativas de tratamento como ETE.
			O vapor de cianeto só causa problema se processado em um ambiente fechado.

Tabela 12: Ponderação da pré-manufatura do amido de mandioca.

4.2.1.2 Glicerol

Dando sequência à ponderação da pré-manufatura, a análise do glicerol oriundo do óleo de soja, neste trabalho tem como base os estudos de ENNES *et al.* (2014) e RIVALDI *et al.* (2007), assim como também o trabalho de FELICE *et al.* (2006) e de GONÇALVES *et al.* (2009), e no balanço energético da cultura da soja de SILVA (2012). O estudo de FELICE *et al.* (2006) mostra os impactos ambientais desde cultivo da soja até a purificação da glicerina (Cf. Tabela 13). Já o estudo de GONÇALVES *et al.* (2009) enfoca a fonte de energia proveniente do glicerol. Torna-se importante ressaltar, que este processo todo é para a produção do biodiesel, sendo o glicerol um subproduto.

Etapas do ciclo de vida do glicerol				
Categorias de impacto	Cultivo da soja	Extração do óleo	Produção da glicerina por transesterificação	Processo de purificação
Aquecimento global (kg CO ₂ - Eqv)	3.390	3.570	3.744	4.263
Potencial de acidificação (m ²)	135	144	156	184
Eutrofização aquática (N) (kg de N)	12,5	12,5	12,6	12,6
Eutrofização aquática (P) (kg de P)	0,90	0,91	0,99	1,01

Tabela 13: Impactos acumulados ao longo do ciclo de vida do glicerol purificado.
Fonte: adaptado de SILVA (2012) e FELICE *et al.* (2006)

A Tabela 14 mostra a ponderação para a pré-manufatura do glicerol de acordo com a ponderação do ANEXO B.

Definição do Elemento	Índice do Elemento da Matriz	Valor do elemento	Explicação
<i>Pré-Manufatura Glicerol</i>			
Seleção dos materiais	(1,1)	4	Mesmo não sendo um material virgem, o glicerol é um subproduto principal do biodiesel. Como visto no estudo de ENNES <i>et al.</i> (2014)), para obtenção de 0,2 a 0,4 toneladas de óleo/ha, são necessárias 2 a 3 toneladas de soja/ha. Sendo o glicerol aproximadamente 10% do volume total de biodiesel produzido, como explica GONÇALVES <i>et al.</i> (2009).
Uso de energia	(1,2)	3	As estimativas de ENNES <i>et al.</i> (2014) e RIVALDI <i>et al.</i> (2007) e SILVA (2012), convergem para o consumo de 3.092,59 kcal ou seja, o valor de 3,599 kWh de energia fóssil para produção de 1 kg de biodiesel.
Resíduos Sólidos	(1,3)	3	Pode-se considerar como resíduo sólido a própria torta gerada pela prensagem a frio das oleaginosas. De acordo com SILVA (2012), para cada tonelada de grãos, são produzidos 180 kg de óleo e 820 kg de torta, sendo a quantidade de casca desprezível, mesmo porque tanto a casca, quanto a torta servem para consumo animal, como são totalmente biodegradáveis e compostáveis.
Resíduos Líquidos	(1,4)	4	O próprio glicerol é o resíduo líquido reaproveitado.
Resíduos Gasosos	(1,5)	2	De acordo com a Tabela 13 Impactos acumulados ao longo do ciclo de vida do glicerol purificado, nota-se que a etapa de purificação do glicerol contribui com 12,2% em aquecimento global, 15,2% em potencial de acidificação, não contribui com a eutrofização aquática (N) e 2,97% em eutrofização aquática (P).

Tabela 14: Ponderação da pré-manufatura do glicerol.

4.2.1.3 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

Outra parte da ponderação da pré-manufatura analisada neste trabalho é a do Polietileno de Baixa Densidade, tendo como base os trabalhos de ANDRADY (2003) e FRANKLIN ASSOCIATES (2011). A seleção de materiais engloba desde o petróleo extraído gerando o nafta, produção do etileno e do PEBD.

Começando a análise pelo nafta, de acordo com ANDRADY (2003) e YEOCHUN (2014), o produto é capaz de reação explosiva quando em aquecimento, sendo sensível a choques térmicos ou mecânicos e a pressões elevadas. Os vapores são prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Ingressa no organismo humano e animal através da inalação do vapor, sendo prejudicial às membranas mucosas das vias respiratórias superiores, à pele e olhos. Trata-se também de um produto altamente tóxico à vida aquática e ao solo, podendo por percolação no solo atingir o lençol freático.

A fase de manufatura do etileno para o polietileno, segundo ANDRADY (2003), é menos impactante ambientalmente e à saúde humana. No entanto, durante a produção do PE ocorrem algumas emissões de partícula, emissões de pequenas quantidades de hidrocarbonetos inferiores, tais como etano e isobutano e COV ou VOC. Esta última é a abreviação para compostos orgânicos voláteis. A EPA (2012) define um VOC como um composto de carbono que participa de reações fotoquímicas na atmosfera, excluindo, entretanto o carbono puro, metano, etano, carbonatos, carbono ligado a metal, CO e CO₂. Trata-se de uma das mais preocupantes das emissões do setor petroquímico, sendo proveniente também dos derivados líquidos de petróleo, a exemplo da gasolina, óleo destilado, nafta e derivados.

De acordo com ANDRADY (2003), a exposição de trabalhadores a alguns dos solventes e diluentes, quando em concentrações elevadas, pode afetar o sistema nervoso central. As emissões durante a fabricação de polietileno são estimadas em cerca de 13 Kg de COV/Mg no caso do processo do PEAD e 1-18 Kg de COV/Mg.

Com relação ao consumo energético, ainda de acordo com ANDRADY (2003), apesar do fornecimento de energia depender da matriz energética do país em que os processos são realizados, o consumo de energia está diretamente relacionado à tecnologia utilizada nas diversas operações de processamento do polímero.

Como visto no item 3.3.43.3.4 Processamento por extrusão, ao final do processo de produção do PEBD, a massa plástica é encaminhada à uma extrusora seguida da mesa de resfriamento e uma granuladora. Para exemplificar o consumo de energia hidroelétrica, há o exemplo do trabalho de PIRES (2010), mesma autora desta tese. No trabalho em questão é detalhado o consumo de energia do maquinário de uma fábrica de

embalagens plásticas por sopro. Uma extrusora RC 120 da marca Rocla, com regime de trabalho de 630h/mês, consome 166.811,4 MJ/mês de energia elétrica e 21.600 l/mês de água (inclui o tanque de resfriamento) para a produção de 252 t/mês de polímero (em forma de “espaguete”). O *chiller*, da marca Copeland, com regime de trabalho de 690 h/mês, consome 45.678,04MJ/mês, para um consumo e produção (já que é um regime fechado) de 21.000l/mês. Já a granuladora, marca Sagec e modelo SG 210, necessita (sem consumo de água) de 10.841,0 MJ/mês, com regime de trabalho de 630 h/mês para produção de 252 t/mês.

De acordo com FRANKLIN ASSOCIATES (2011), a energia bruta média necessária para produzir 1 kg de PEBD é 83,60 GJ/k. (Cf. Tabela 15). Obviamente, como ressalta ANDRADY (2003), os valores variam de uma unidade fabril para outra, sendo a diferença em torno de 10%. Estas variações incluem efeitos devidos a idade e tamanho da unidade de produção, do nível manutenção, como também da precisão dos dados de notificação.

Categoria de Energia	GJ por 1.000 kg	Percentual
Processo	32,10	38%
Transporte	1,25	1%
Energia recuperada no processo	50,30	60%
Total de energia	83,60	100%

Tabela 15: Categoria de energia para a produção do PEBD.
Fonte: FRANKLIN ASSOCIATES (2011).

Quanto aos resíduos sólidos, FRANKLIN ASSOCIATES (2011) mostram na Tabela 16 o peso dos resíduos sólidos gerados durante a produção do PEBD (desde a extração do petróleo ao polímero granulado). Para produzir 1 kg de PEBD granulado são gerados durante o processo de manufatura 32,3 kg de resíduos sólidos, em que o destino final é o aterro sanitário. Caso o mesmo resíduo fosse incinerado, a geração de resíduo sólido seria de 3,89 kg. No destino final de geração de energia, seriam 0,024 kg de resíduos para a produção de 1 kg de PEBD, e para aproveitamento como combustível 44,9 kg.

Resíduos Sólidos por Peso	Kg por 1.000kg	Percentual
Processo		
Depositados em aterro	32,30	40%
Incinerados	3,89	5%
Geração de energia	0,024	0%
Combustível		
Total	81,20	

Tabela 16: Ponderação de resíduos sólidos para a produção de 1000kg de PEBD
Fonte: FRANKLIN ASSOCIATES (2011),

A Tabela 17 mostra a ponderação para a pré-manufatura do PEBD, de acordo com os parâmetros ANEXO B.

Definição do Elemento	Índice do Elemento da Matriz	Valor do elemento	Explicação
<i>Pré-manufatura PEBD</i>			
Seleção dos materiais	(1,1)	1	Apesar de o PEBD ser um produto de baixa toxicidade, insolúvel em água e não afetar processos de tratamento biológico, durante a sua manufatura há o desenvolvimento de substâncias tóxicas. É um produto não biodegradável, e que em sua manufatura é usado combustível fóssil e somente materiais virgens.
Uso de energia	(1,2)	0	Uso intensivo de energia, desde a extração do petróleo, a destilação, craqueamento e polimerização.
Resíduos Sólidos	(1,3)	0	De acordo com FRANKLIN ASSOCIATES (2011), são gerados 32,3 kg de resíduos na produção de 1 kg de PEBD.
Resíduos Líquidos	(1,4)	0	De acordo com ANDRADY (2003) e YEOCHUN (2014), os resíduos líquidos são tóxicos à vida aquática e ao lençol freático quando percolam o solo.
Resíduos Gasosos	(1,5)	1	De acordo com o que é exposto por ANDRADY (2003) e YEOCHUN (2014) os gases do nafta são prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Nos processos seguintes há emissões de COV. Mas, passada a fase da manufatura, o PEBD não se decompõe no ar e não libera gases nocivos.

Tabela 17: Ponderação da pré-manufatura do PEBD.

Após cada análise dos elementos da pré-manufatura, é apresentada na Tabela 18, a avaliação dos três pré-manufaturados de acordo com o item do ANEXO B.

Definição do Elemento	Índice do Elemento da Matriz	Valor do elemento	Explicação
<i>Pré-manufatura PEBD, amido de mandioca e glicerol</i>			
Seleção dos materiais	(1,1)	3	Apesar de ter 50% de polímero de origem petroquímico não reciclado, o produto é projetado para minimizar a mistura de materiais, com a adição de amido termoplástico.
Uso de energia	(1,2)	3	Mesmo utilizando matéria prima virgem, o projeto desta blenda evita ou minimiza o alto uso de energia.
Resíduos Sólidos	(1,3)	2	Como 50% do produto é constituído de PEBD, e este gera elevado grau de resíduos sólidos, esta parte deve ser compatibilizada na análise geral da blenda.
Resíduos Líquidos	(1,4)	2	Somente no processo de obtenção do glicerol que não há geração de resíduos líquidos. Os resíduos líquidos do amido de mandioca e do PEBD prejudicam esta avaliação.
Resíduos Gasosos	(1,5)	2	Somente o processo de produção do amido de mandioca não gera resíduos sólidos tóxicos ou prejudiciais ao aquecimento global.

Tabela 18: Ponderação da pré-manufatura dos componentes da blenda PEBD, amido de mandioca e glicerol.

4.2.2 Manufatura

A segunda etapa da metodologia de GRAEDEL *et al.* (1995) é a manufatura do produto, na qual o processo tem como produto final o filme soprado. O fluxo elementar de entrada é composto em um primeiro momento por amido de mandioca e o glicerol. Estes produtos são inseridos no processo para formação do *TPS* (para cada kg, 70% de amido e 30% de glicerol). Ao abordar o processo laboratorial, a Figura 49 ilustra a câmara interna Termo Haake.

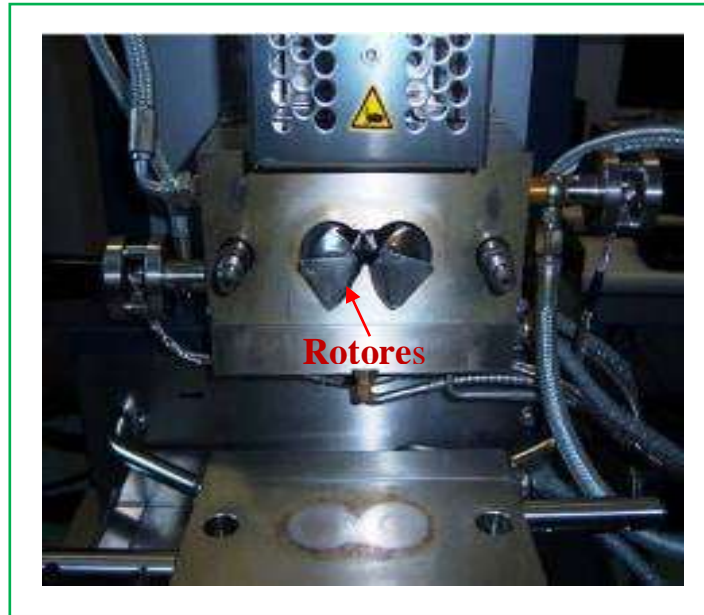


Figura 49: Misturador de câmara interna Termo Haake.
Fonte: adaptado de PLOTTEGHER (2010).

O misturador de câmara interna Termo Haake consiste em dois rotores que giram em contra-rotação na câmara de mistura. Tanto o amido de mandioca (como já mencionado, o amido de mandioca usado no LEPCoM é da marca Naviraí), como o glicerol (marca Synth), são inseridos no interior da câmara através de um alimentador superior.

O material é retirado através dos rotores com auxílio de espátulas, resfriado a temperatura ambiente e encaminhado ao moinho de facas, *Cf.* Figura 50.

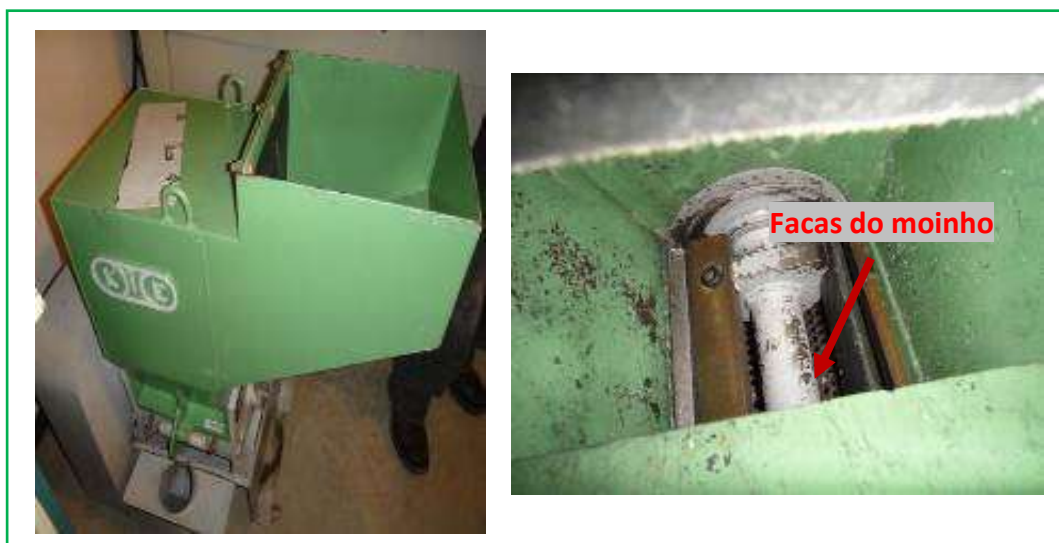


Figura 50: Moinho de facas da marca Kie.

Para a obtenção do filme soprado com a adição de PEBD, torna-se necessário que o termoplástico seja novamente granulado, e assim as duas matérias primas submetidas ao processo de extrusão e sopro.

A Figura 51 ilustra a extrusora de sopro para filmes finos (escala laboratorial) do LEPCoM, e uma amostra do filme soprado (amido de mandioca, glicerol e PEBD). Estas blendas são compostas de 50% em peso de polietileno de baixa densidade e 50% em peso de amido termoplástico.

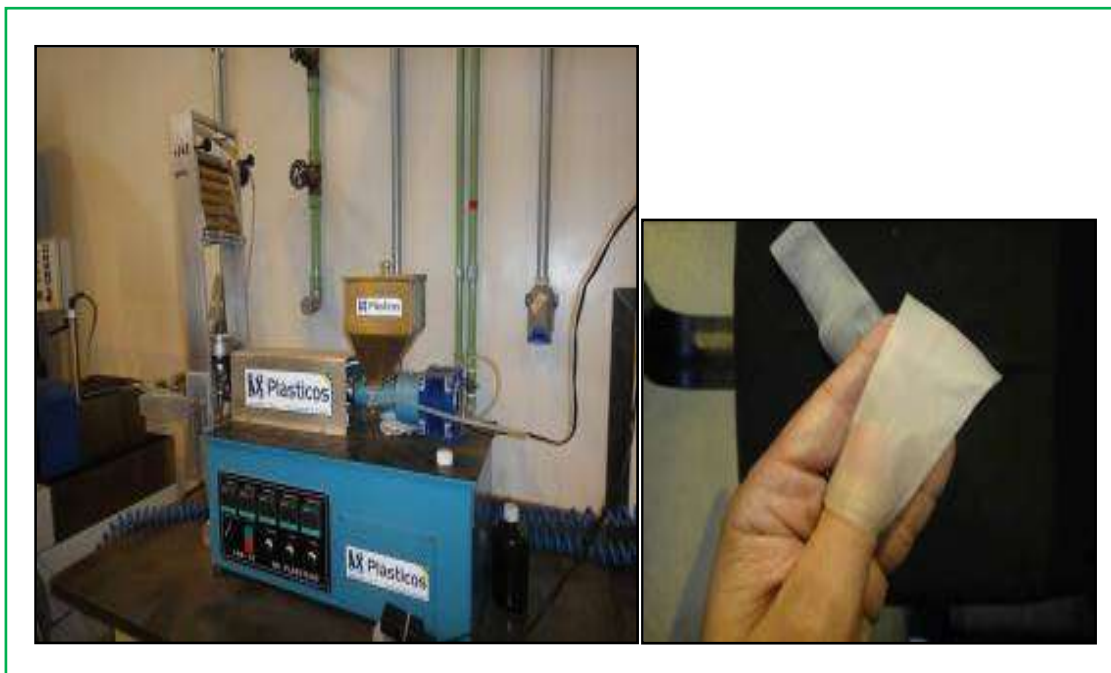


Figura 51: Extrusora/sopro balão do LEPCoM e filme soprado de amido de mandioca + glicerol + PEBD.

A energia elétrica usada pelo maquinário é neste trabalho baseada na hidroelétrica, fornecida por concessionária de energia elétrica, no caso de Minas Gerais pela CEMIG- Companhia Energética de Minas Gerais.

De acordo com ANDRADY (2003), o consumo de energia para a fabricação de filmes finos/balão de PEBD é em média 1,69 MJ. No entanto, a mensuração do consumo de energia elétrica de maquinário em um panorama geral, tanto de laboratório como de industrial, é prejudicado por diversas variáveis. Uma máquina de fabricação mais recente pode consumir mais energia do que outra de fabricação bem anterior. Isto pode ser devido ao fato de que esta máquina está operando para uma produção muito menor

ao qual foi dimensionada, ou mesmo o fato dos usuários não estarem adaptados à sua manutenção. Além de que, de acordo com BPF (1999), há a necessidade das máquinas novas precisarem de certa “adaptação” no início de seu funcionamento até obter um ótimo desempenho de produção. *Opus citatum*, máquinas semelhantes podem ter diferentes graus de eficiência energética, como resultado de diferentes níveis de desgaste ou mesmo devido a diferentes padrões de manutenção durante um período de tempo. Uma máquina de fabricação antiga, que talvez esteja até fora de linha, pode ter um consumo de energia elevado, devido à eficiência energética de suas peças, ou mesmo o menor consumo de energia, devido à sua facilidade de operação e manutenção. Este fato é confirmado por BPF (1999): a experiência tem demonstrado que “velhas máquinas” são capazes de uma energia de desempenho igual ao dos mais modernos equipamentos.

A Tabela 19 ilustra um trabalho desta autora, PIRES (2010), em que as diferenças de consumo de energia entre moinhos foram nítidas, com a mesma capacidade mensal 360 t/mês.

Máquina	Marca	Fabricação	Consumo de energia
Moinho	KIE Moynofac	1999	9.530,4 MJ/mês
Moinho	SEIBT MGHS	2000	158.888,0 MJ/mês
Moinho	Primotecnica P	2000	24805,4 MJ/mês

Tabela 19: Diferença de consumo de energia entre moinhos com a mesma capacidade de produção (360t/mês).
Fonte: PIRES (2010).

Outro fator prejudicial à pesquisa do consumo energético do maquinário, é que esta deve ser feita junto aos fabricantes, o que faz da coleta de dados uma etapa longa e trabalhosa. A maior parte dos dados necessários não está disponível nos manuais de utilização das máquinas, e tão pouco nos endereços virtuais dos fabricantes, que são destinados à publicidade e informação dos contatos da assistência técnica. Além de que, muitos fabricantes, ou fabricantes de partes das máquinas, estão sediados em outros

países, possuindo no Brasil apenas representação para vendas, que desconhecem as informações requisitadas.

Para o maquinário de laboratório, segundo comunicação com a BGM Máquinas para Plásticos, na atual linha de produtos da empresa, consome em média 100 KVA (100 kW). Já a Sagec Máquinas Ltda, LAZZARO (2014), informou que não fabrica mais a prensa, pois os “macacos hidráulicos que passaram a ser importados da China não apresentam qualidade necessária para esta utilização”.

Com relação aos resíduos sólidos, se assemelham muito o processo industrial do laboratorial. Neste processo entram os insumos necessários para manutenção dos equipamentos como graxa, óleo lubrificante e estopa. Quando há algum problema durante a produção, relacionado aos polímeros e/ou maquinário, ocorre a fabricação de algum produto defeituoso. Este produto vai para a “reciclagem interna”, ou seja, dentro da unidade de produção é inserido no moinho, onde depois de triturado passa pelo processo de extrusão a sopro de filmes finos. No entanto, nesta etapa de estudo, a “reciclagem interna” não será considerada, pois serão computadas matérias-primas virgem, e só pelo fato de ter passado pela extrusora uma vez, não é mais virgem. Isto acontece também caso fosse um processo industrial, pois produto mesmo, não tendo passado pelo consumidor e nem mesmo saído da unidade de produção, não é mais virgem.

Com relação aos resíduos líquidos, a Figura 16 Linha industrial de extrusão do filme soprado para polietileno., mostra no item 5, o *chiller*, que arrefece e fornece água/ar frio para esfriar o polímero. Esta água está inserida em um circuito fechado de produção, em que a passagem da água no circuito de cobre fechado é resfriada por ventiladores com válvulas de aspersão de água. Existem sistemas sem o uso da torre de resfriamento aberta, que evita que a água seja contaminada por agentes externos, assim como a perda por evaporação e arraste, de acordo com REFRISAT (2014).

A Tabela 20 mostra a ponderação de acordo com os parâmetros do ANEXO B.

Definição do Elemento	Índice do Elemento da Matriz	Valor do elemento	Explicação
Manufatura TPS + PEBD			
Escolha do Material	(2,1)	3	O amido termoplástico entra no processo para preencher um espaço que antes somente era do PEBD. Mesmo que seja as blendas compostas de 50% em massa de polietileno de baixa densidade e 50% em massa de amido termoplástico, ainda é um produto que utiliza matéria-prima virgem.
Uso de energia	(2,2)	0	Processo tem alto consumo de energia e não utiliza energia alternativa.
Resíduos Sólidos	(2,3)	3	Resíduos sólidos pouco significativos como materiais necessários à manutenção. Nesta abordagem, o produto defeituoso será descartado, não ocorrendo a “reciclagem interna”.
Resíduos Líquidos	(2,4)	4	Na escala laboratorial, os resíduos líquidos são praticamente inexistentes, e nas indústrias (no caso água) são reaproveitados em circuito interno de resfriamento.
Resíduos Gasosos	(2,5)	4	Os gases gerados no processo de extrusão e sopro de filmes tipo balão são baixos em comparação a outros processos de transformação.

Tabela 20: Ponderação da manufatura TPS + PEBD.

4.2.3 Transporte e embalagem

De acordo com GRAEDEL (1995), essa terceira fase está sob controle corporativo. Como ilustrado na Figura 48: Sistema fronteira da hipótese 1: amido de mandioca + glicerol + PEBD – matéria-prima, manufatura e biodegradação., o produto manufaturado não é encaminhado ao consumidor, como ocorre nas outras 3 hipóteses deste estudo. Assim sendo, sem a necessidade de escoamento da produção, a empresa ou laboratório de manufatura não utiliza o transporte e embalagem.

No entanto, o mesmo não se aplica às empresas responsáveis pela pré-manufatura, sendo então contabilizados o transporte e embalagem neste trabalho. Para esta ponderação, são incluídas a fabricação do material de embalagem, o seu transporte para

a instalação de pré-manufatura, os resíduos gerados durante o processo de embalagem, transporte do produto acabado e embalado para o cliente, no caso manufatura.

A embalagem do amido de mandioca para fins industriais costuma ser de polipropileno virgem com capacidade de 25 kg, enquanto a embalagem dos grânulos virgens de PEBD costuma ser de 25 kg, podendo ser de PEAD, mas a maioria é de rafia. Já o glicerol é fornecido em embalagem diferentes com capacidade de 250 kg em tambor de ferro, ou tambores de PEAD reciclado ou virgem³². Como afirma GARCIA (2007), os itens que compõem cada embalagem representam, em diferentes escalas de valores, variáveis dentro da avaliação do ciclo de vida de cada produto. Torna-se importante ressaltar o alerta de PLASTIVIDA (2009) e SÖRAS (2000), como citado no capítulo introdutório, KEOLEIAN e MENEREY (1993), a respeito da redução do volume/massa de uma embalagem sem desencadear perdas do produto acondicionado, pois o produto embalado pode ter um ciclo de vida muito mais complexo do que o da própria embalagem.

Com relação ao transporte da matéria-prima até a unidade de manufatura, mesmo sendo neste trabalho não focado um laboratório específico, ou mesmo uma unidade industrial, para que a distância percorrida seja calculada neste caso de análise quantitativa, estimula por suposição da localização da produção, como no caso a fábrica da Baskem em Camaçari-Ba até o laboratório da UFMG, levando em consideração o panorama brasileiro da malha rodoviária, Cf. Tabela 21, totalizando 1.394 km.

Matriz de transportes de cargas no Brasil	
Modal	Participação %
Rodoviário	61,1
Ferrovário	20,7
Aquaviário	13,6
Dutoviário	4,2
Aéreo	0,4
Total	100,0

Tabela 21: Matriz de transportes de cargas no Brasil.
Fonte: adaptado de CNT (2014).

³²Consulta feita no site Alibaba.com[®] em 05/09/2014. A maioria das embalagens é confeccionada na China.

A Tabela 22 expõe um levantamento da situação da malha pavimentada rodoviária. Contudo, há dificuldade em se obter um diagnóstico real das condições das vias devido à escassa e controversa bibliografia com relação à questão, e também ao fato de que uma das vias encontra-se em reforma há três anos. Os dados das duas tabelas supracitadas foram divulgados no Boletim Estatístico de junho de 2014 da Confederação Nacional do transporte - CNT (2014).

Malha rodoviária – extensão em Km			
	Pavimentada	Não pavimentada	Total
Federal	66.275	12.793	79.068
Estadual	110.842	111.334	222.176
Municipal	26.827	1.234.918	1.261.815
Rede planejada	--	--	128.815
Total	203.944	1.359.045	1.691.804

Tabela 22: Malha rodoviária pavimentada e não pavimentada no Brasil.
Fonte: adaptado de CNT (2014).

Quanto ao uso de energia do setor de transportes, a Figura 52 indica a evolução da participação de cada modal na demanda energética do setor transporte. Os dados da figura acima citada fazem parte do estudo “Consolidação de Bases de Dados do Setor Transporte: 1970-2010”, associada ao Plano Decenal de Expansão de Energia – PDE 2021 da EPE- Empresa de Pesquisa Energética do Ministério de Minas e Energia do federal. Cabe salientar, a mudança brusca do panorama nacional diante do anúncio da crise hídrica e energética, em janeiro de 2015, sendo a pesquisa, como já mencionado, mais recente, divulgada em 2011. Já os dados da Tabela 23 apresentam o consumo energético do transporte de cargas (em kJ/t.km) divulgado por LEAL JUNIOR (2015).

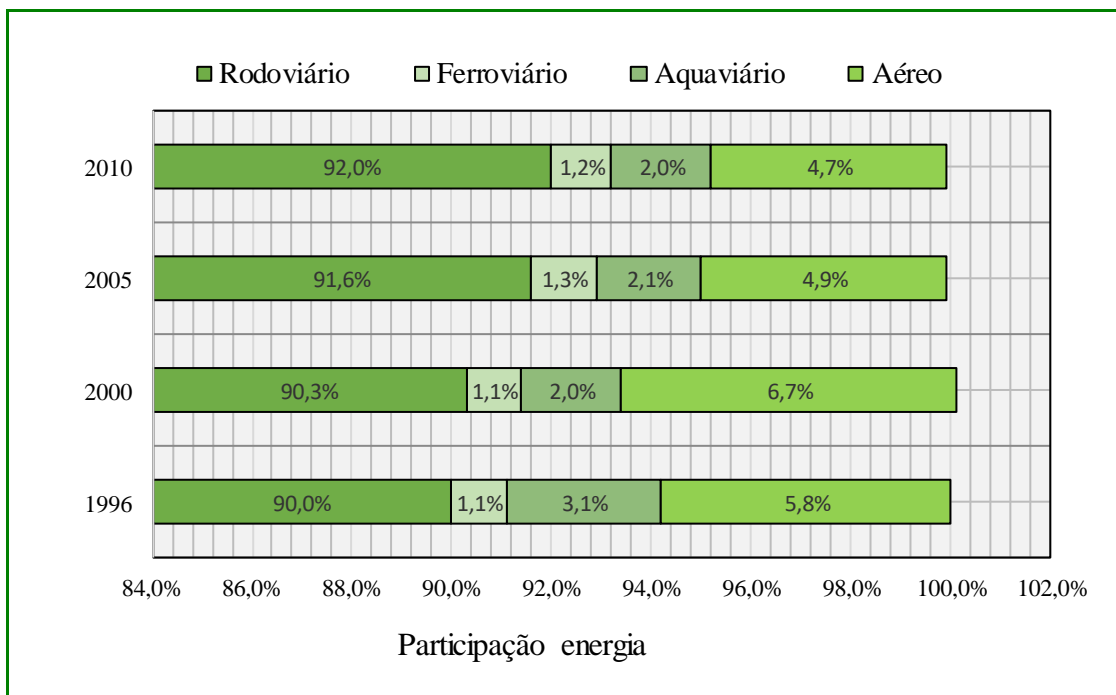


Figura 52: Participação, por modal, na demanda energética do transporte.
Fonte: EPE (2011).

Modal	Mínimo (em kJ/t.km)	Máximo (em kJ/t.km)
Aéreo	5915	24271
Aquaviário	345	370
Ferroviário	131	370
Rodoviário	1663	2426

Tabela 23: Consumo energético do transporte de cargas (em kJ/t.km).
Fonte: adaptado de LEAL JUNIOR (2015).

A Tabela 24 mostra a ponderação da embalagem e transporte, de acordo com os parâmetros do ANEXO B.

Definição do Elemento	Índice do Elemento da Matriz	Valor do elemento	Explicação
<i>Embalagem e Transporte</i>			
Escolha do Material	(3,1)	1	Raras são as embalagens destes produtos que são recicladas. A embalagem tem que garantir a integridade do produto que possuem o ciclo de vida bem complexo, por este motivo, a maior parte das embalagens são confeccionadas de material virgem.
Uso de energia	(3,2)	0	O transporte utilizado, rodoviário, é muito intensivo. O consumo de energia para fabricação destas embalagens é grande.
Resíduos Sólidos	(3,3)	3	A maior parte destas embalagens é reciclável. Com relação ao transporte rodoviário, neste ponto sem avaliar o aspecto humano, devido às condições ruins das estradas, há acidentes que geram resíduos como sucata e restos de pneus.
Resíduos Líquidos	(3,4)	2	Os resíduos líquidos das embalagens são praticamente nulos, mas com relação ao transporte, estes precisam de descarte especial, como os líquidos automotivos.
Resíduos Gasosos	(3,5)	1	São gerados gases de efeito estufa. O consumo rodoviário de acordo com SCHAEFFER (2009) produz maior geração de emissões de CO ₂

Tabela 24: Ponderação da embalagem e transporte.

4.2.4 Uso e consumo

A quarta etapa inclui impactos do consumo, ou materiais de manutenção, se houver, que são gastos durante o uso do cliente, de acordo com GRAEDEL *et al.* (1995). Portanto, é a fase do consumidor que não é controlada diretamente pelo fabricante. Esta parte do estudo não é abordada em nenhuma das quatro hipóteses neste trabalho. Contudo, os valores dos elementos dos índices da matriz serão sempre grau 4.

A Tabela 25, apresenta a ponderação de acordo com o ANEXO B.

Definição do Elemento	Índice do Elemento da matriz	Valor do elemento	Explicação
<i>Uso e consumo</i>			
Escolha do Material	(4,1)	4	Etapa de estudo não abordada.
Uso de energia	(4,2)	4	Etapa de estudo não abordada.
Resíduos Sólidos	(4,3)	4	Etapa de estudo não abordada.
Resíduos Líquidos	(4,4)	4	Etapa de estudo não abordada.

Tabela 25: Ponderação do uso e consumo do TPS + PEBD

4.2.5 Descarte e Reciclagem

A quinta fase de avaliação do ciclo de vida inclui os impactos que ocorrem durante a renovação (reciclagem) de produtos e aqueles resultantes do aterramento de partes consideradas caras ou de difícil reciclagem, como enfatiza GRAEDEL *et al.* (1995).

Para subdivisão de “reciclagem mecânica interna” e “reciclagem mecânica externa” é levado em conta o fato de que, neste estudo é computado tanto o aspecto industrial, como o laboratorial, sendo que neste último deve ser levado em consideração que o filme da blenda e o filme de PEBD não saem do laboratório. Portanto, não podem ser computados todos os fatores que “atrapalham” (*Cf.* item 3.6.6 Simbologia para classificação de polímeros recicláveis e reciclados) uma “reciclagem externa”, o que torna indispensável a subdivisão: a laboratorial em que somente há a “reciclagem interna” e a industrial, onde são consideradas as reciclagens “internas e externas”.

A reciclagem mecânica (abordada no item 3.6.5 Reciclagem mecânica) é a melhor destinação do resíduo termoplástico, mas, como concorda TOUGH (2007), quando os filmes finos soprados são as sacolas no uso do consumidor, por serem muito utilizadas para o acondicionamento de lixo, em sua maior parte, não entram na cadeia da reciclagem, mas sim encaminhadas direto para o aterro sanitário. Evidentemente, este tipo de disposição para polímeros de origem petroquímica significa desperdício do seu potencial energético.

Reafirmando que neste trabalho é dado enfoque a dois tipos de resíduos sólidos para reciclagem e biodegradação, sendo filmes soprados da blenda polimérica PEBD + *TPS* e filmes soprados de PEBD, diferente dos resíduos sólidos, em especial os urbanos, os RSU. Ambos os resíduos em estudo são classificados como mostra a Tabela 26.

PEBD	PEBD + <i>TPS</i>
Quanto à origem, são somente resíduos industriais (ou laboratoriais). Secos e não degradável. Inflamável. Não perigosos e inertes (Classe II B)	Quanto à origem, são somente resíduos industriais (ou laboratoriais). Secos, moderadamente degradável (devido ao <i>TPS</i>). Inflamável. Não perigosos e não inertes (Classe II A).

Tabela 26: Classificação dos resíduos sólidos de PEBD e PEBD + *TPS*.

Fonte: adaptado da ABNT (2004)

Conforme já comentando na Tabela 26 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, o filme soprado constitui-se em um resíduo seco, moderadamente degradável (devido ao *TPS*), inflamável, não perigoso e confeccionado para ser não inerte. Ao mesmo tempo, a metodologia em aplicação para ACV afirma que os polímeros, não devem conter antichamas, corantes, condutores, estabilizadores. Apesar de todas estas qualidades, a blenda em questão não é um produto 100% biodegradável.

Quanto ao uso de energia, nesta primeira hipótese de estudo, o material não passa pelo processo de reciclagem. Porém, a metodologia contabiliza somente o consumo de energia da reciclagem, não sendo possível nesta análise, a ponderação. Mas, diante da fase de aterramento, a energia gasta para sacolas biodegradáveis ou não é a mesma que para todos os outros resíduos, dado à heterogeneidade dos materiais a serem aterrados. Ao mesmo tempo, como é abordado na matriz de ponderação, há a possibilidade de geração de energia.

O fator mais preocupante, é que, caso fosse submetido somente a uma compostagem, o húmus seria um produto final. No entanto, como já citado no item 3.6.4 Biodegradação e compostagem, as embalagens biodegradáveis são apropriadas para a compostagem, mas até mesmo a própria coleta de resíduo as encaminha para o aterro sanitário e não a

um pátio de compostagem. Tendo em vista estas razões, CHANDRA e RUSTGI (1998) e NOLAN (2002) afirmam que os plásticos biodegradáveis têm os mesmos impactos dos plásticos de PE, concluindo que não contribuem para redução da poluição e seus impactos. TOUGH (2007) converge para o mesmo pensamento, e ainda completa que, por exemplo, a contaminação do solo resulta também de subprodutos da biodegradação (*e.g.* presença de outros polímeros, aditivos, cargas, colorantes, metais, oligômeros).

Cabe salientar, que não há simulação laboratorial acelerada de biodegradação fidedigna, mesmo porque, como afirma BIDONE e POVINELLI (1999), a precisão da reprodutibilidade de biodegradação em um ambiente real é difícil e de baixa confiabilidade, pois estes ambientes diferem muito em termos de composição microbiana, temperatura, pH, umidade e nutrientes reproduzidos nos laboratórios.

No aterro sanitário, o maior impacto ambiental é produzido pelo chorume e os gases, de acordo com BIDONE e POVINELLI (1999). A captação de ambos para tratamento é regido por normas técnicas, como exemplificada no item 3.6.3 Aterros sanitários, fase I-ajustamento inicial.

A maioria dos aterros sanitários no Brasil são aterros escavados, e para não ter contaminação do chorume no lençol freático, há a necessidade de múltiplas camadas de impermeabilização, como camada de argila compactada, camada de manta de PEAD, tubos para canalização do líquido lixiviado (chorume), outra camada de argila compactada e colchão drenante de brita.

Após a captação, o líquido é encaminhado a uma Estação de Tratamento de Efluente (ETE), onde, como explica MAZZINI (2006), é submetido a tratamentos físicos, químicos e biológicos, até estar apto a ser lançado no corpo receptor, ou seja, corpo hídrico.

Os gases produzidos em um aterro estão diretamente ligados, como explica BIDONE e POVINELLI (1999) e HO (2008), à composição dos resíduos, aspectos construtivos e operações do aterro, tamanho das partículas dos materiais que foram aterrados, teor de umidade e temperatura e pH. De acordo com ASHWIN KUMAR *et al.* (2011),

CHANDRA e RUSTGI (1998) e GARCIA (2007), mesmo se o plástico for de fonte renovável o CO₂ é renovável, mas o CH₄ não é.

A composição destes gases (biogás) é apresentada na Tabela 27.

Componentes	Porcentagens (em volume seco)
Metano (CH ₄)	45 a 60
Dióxido de carbono (CO ₂)	40 a 60
Nitrogênio (N ₂)	2 a 5
Oxigênio (O ₂)	0,1 a 1,0
Amônia (NH ₃)	0,1 a 1,0
Sulfetos (H ₂ S)	0 a 1,0
Hidrogênio (H ₂)	0 a 0,2
Monóxido de carbono (CO)	0 a 0,2
Traço de outros constituintes	0,01 a 0,06

Tabela 27: Constituintes típicos do Biogás

Fonte: BIDONE e POVINELLI (1999), HO (2008) e TCHOBANOGLOUS e KREITH (2002).

Estes gases são, em uma possibilidade mais otimista e menos realista, coletados para transformação em energia, ou mesmo para queima. Esta reduz a emissão de compostos mais poluentes como o CH₄, segundo EPA (2012), é em torno de 20 vezes mais prejudicial do que o CO₂.

A Tabela 28, apresenta a ponderação de acordo com o ANEXO B

Definição do Elemento	Índice do Elemento da Matriz	Valor do elemento	Explicação
<i>Descarte</i>			
Escolha do Material	(5,1)	3	Apesar do material não ter sido reciclado, a fração do amido termoplástico acelera sua biodegradação.
Uso de energia	(5,2)	2	Não há reciclagem nesta hipótese de trabalho, portanto, sem energia na reciclagem, mas uso não intenso energia no descarte como combustível e produtos para manutenção.
Resíduos Sólidos	(5,3)	0	Apesar de o produto ser constituído de materiais sólidos recicláveis, nesta hipótese não é submetido à reciclagem, mas sim aterramento, o que justifica a baixa nota.
Resíduos Líquidos	(5,4)	0	Por estar associado a outros resíduos é gerado o chorume e este coletado e encaminhado a uma ETE. A composição do chorume varia de acordo com os resíduos aterrados, de acordo com COELHO (2008).
Resíduos Gasosos	(5,5)	3	Ou os gases são transformados em energia ou queimados, mas não se dissipam livremente na atmosfera.

Tabela 28: Ponderação da fase de descarte do TPS + PEBD- Hipótese 1

A matriz de avaliação da primeira hipótese é formata como mostra a Tabela 29.

A preocupação ambiental

Estágio do ciclo de vida	Escolha do material	Uso de energia	Resíduos sólidos	Resíduos líquidos	Resíduos gasosos	Pontuação da linha
Pré-manufatura	3	3	2	2	2	12
Manufatura do produto	3	0	3	4	4	14
Embalagem e transporte do produto	1	0	3	2	1	7
Uso do produto	4	4	4	4	4	20
Descarte e reciclagem	3	2	0	0	3	8
Pontuação da coluna	14	9	12	12	14	Pontuação total 61/100 61%

Tabela 29: Matriz de avaliação de produto ambientalmente responsável.

De acordo com JACOVELLI e FIGUEIREDO (2003), o sistema que define a classificação dos índices da matriz, através de pontuação ou valoração, fornece meios e opções de comparações através do gráfico alvo, que é apresentado no item 5.1.5 Desempenho ambiental entre todas as hipóteses **5.1.5 Desempenho ambiental entre todas as hipóteses**, como uma ferramenta visual simples e eficiente para chamar a atenção dos aspectos do projeto e implementações.

4.3 Segunda hipótese

A Figura 53 retrata o sistema de fronteira da hipótese 2.

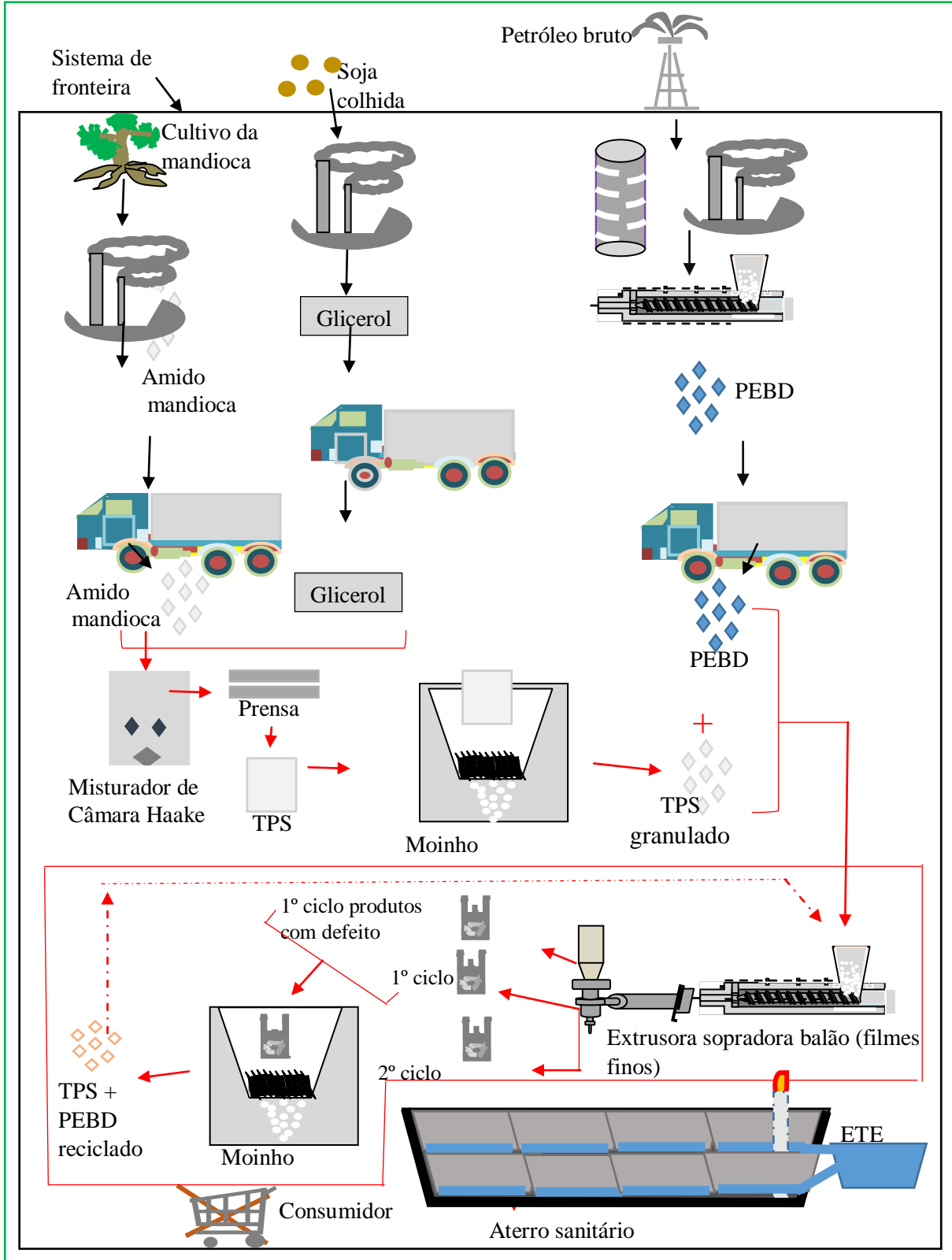


Figura 53: Hipótese 2- amido de mandioca + glicerol + PEBD – matéria-prima, manufatura, reciclagem e biodegradação.

A segunda hipótese inicia na pré-manufatura, engloba todos os passos da hipótese 1, e a fase de reciclagem.

4.3.1 Pré-manufatura, manufatura, transporte e embalagem.

Esta segunda hipótese de estudo difere da primeira somente no último critério: descarte e reciclagem. Portanto é possível considerar a matriz anterior, seguindo os estudos desta hipótese para a parte da reciclagem e descarte, como mostra a matriz da Tabela 30.

A preocupação ambiental					
	Escolha do material	Uso de energia	Resíduos sólidos	Resíduos líquidos	Resíduos gasosos
Pré-manufatura	3	3	2	2	2
Manufatura do produto	3	0	3	4	4
Embalagem e transporte do produto	1	0	3	2	1
Uso do produto	4	4	4	4	4
Descarte e reciclagem	X	X	X	X	X

Tabela 30: Matriz semipreenchida da segunda hipótese.

4.3.2 Descarte e reciclagem

Como mostrado no item 3.6.7 Acompanhamento de uma reciclagem mecânica, neste trabalho são considerados três tipos de ciclo de reciclagem. O primeiro ciclo de produção, em que o produto confeccionado com material virgem é encaminhado à reciclagem (após o uso pelo consumidor, caso esta fase fosse aqui abordada). O segundo ciclo de produção dos produtos com defeito, são aproveitadas manufaturas com falhas e sobras. Já o terceiro ciclo de produtos, após o primeiro, seriam os "novos" produtos

encaminhados ao consumidor e depois reciclados. Os dois primeiros ciclos supracitados são classificados aqui como “reciclagem interna” (já que o segundo não há uso do consumidor), já o terceiro como “reciclagem externa”.

Na “reciclagem interna” o material é encaminhado, dentro da própria unidade fabril ou laboratório, para um moinho, onde após picotado, é reintroduzido no processo produtivo. Em sequência, são encaminhados ao aterramento. Já a “reciclagem externa” é mais complexa pois, como os produtos são pós-consumo, trazem consigo impurezas desde origem orgânica, tintas (no caso do polímero ter sido aproveitado para artesanato e depois descartado), produtos tóxicos (quando o produto é usado para outro tipo de armazenamento), dentre outras. Portanto, o processo da reciclagem em si, já é um processo poluidor, como lembra NOLAN (2002).

O biopolímero, após reciclado entra no processo pós-consumo, e assim pode ser descartado no aterro sanitário, mesmo porque devido à sua degradação térmica, seus ciclos de reciclagem são limitados.

A Tabela 31 apresenta a ponderação de acordo com ANEXO B.

Definição do Elemento	Índice do Elemento da Matriz	Valor do elemento	Explicação
<i>Reciclagem e descarte</i>			
Escolha do Material	(5,1)	3	O material é reciclado sem interferências de outras substâncias e outros polímeros somente na “reciclagem interna”, mas é em uma escala bem inferior à da “reciclagem externa”. Após a reciclagem há o aterramento e a fração do amido termoplástico acelera sua biodegradação, mas não deixa de gerar poluentes impactantes. Mesmo assim, blenda PEBD + TPS é elaborada para privilegiar a reciclagem e/ou reuso de produto, assim como é minimizada a quantidade de materiais usados na manufatura.
Uso de energia	(5,2)	2	No processo de “reciclagem interna” o uso de energia é mínimo, sendo necessário somente o moinho, e a continuidade é a mesma para o processo produtivo. Diferentemente, a “reciclagem externa”, quando de acordo com PIRES (2010), o consumo de energia da recicladora é de 407616,24MJ/mês. Vale lembrar que nesta metodologia não é computado o gasto energético de um aterramento. Resumidamente, o produto é projetado para minimizar o uso de energia intensiva, mas as dificuldades de coleta seletiva não bem implantada, no caso do Brasil, atrapalham o processo.
Resíduos Sólidos	(5,3)	3	O produto pode ser facilmente reciclado, na “reciclagem interna” sem passar pelas etapas de seleção e limpeza, mas novamente, o mesmo não acontece com a “reciclagem externa”. Mesmo ocorrendo a parte do aterramento, o fator da reciclabilidade e ainda de ser constituído em parte por polímero natural, faz com que o material gere menos resíduos sólidos.
Resíduos Líquidos	(5,4)	3	Necessidade de agentes de limpeza e solventes no processo anterior à reciclagem, gerando necessidade de uma ETE, além de líquidos do aterro sanitário.
Resíduos Gasosos	(5,5)	3	O produto não contém substâncias perdidas na evaporação e produtos voláteis não utilizados. Mas, no final do ciclo de vida, elimina biogás no aterro sanitário junto aos outros resíduos.

Tabela 31: Ponderação da fase de reciclagem e descarte do TPS + PEBD

Portanto, a matriz para a “reciclagem interna” e “reciclagem externa” seguida de aterramento, é preenchida como mostra a Tabela 32, da segunda hipótese.

A preocupação ambiental						
Estágio do ciclo de vida	Escolha do material	Uso de energia	Resíduos sólidos	Resíduos líquidos	Resíduos gasosos	Pontuação da linha
Pré-manufatura	3	3	2	2	2	12
Manufatura do produto	3	0	3	4	4	14
Embalagem e transporte do produto	1	0	3	2	1	7
Uso do produto	4	4	4	4	4	20
Descarte e reciclagem	3	2	3	3	3	14
Pontuação da coluna	14	9	15	15	14	Pontuação total 67/100 67%

Tabela 32: Matriz de Abordagens para a Avaliação do Ciclo de Vida Abreviado.

4.4 Terceira hipótese geral

Conforme expõe a Figura 54, o sistema de fronteira da hipótese 3 inicia na pré-manufatura, englobando o ciclo de vida do PEBD desde o petróleo bruto até a obtenção do PEBD granulado. Após a embalagem e transporte até o local da manufatura, é submetido à uma extrusora que trabalha em conjunto com uma sopradora balão, ou sopradora de filmes finos. Em seguida, não levando em consideração a etapa de consumo, o filme fino soprado é aterrado.

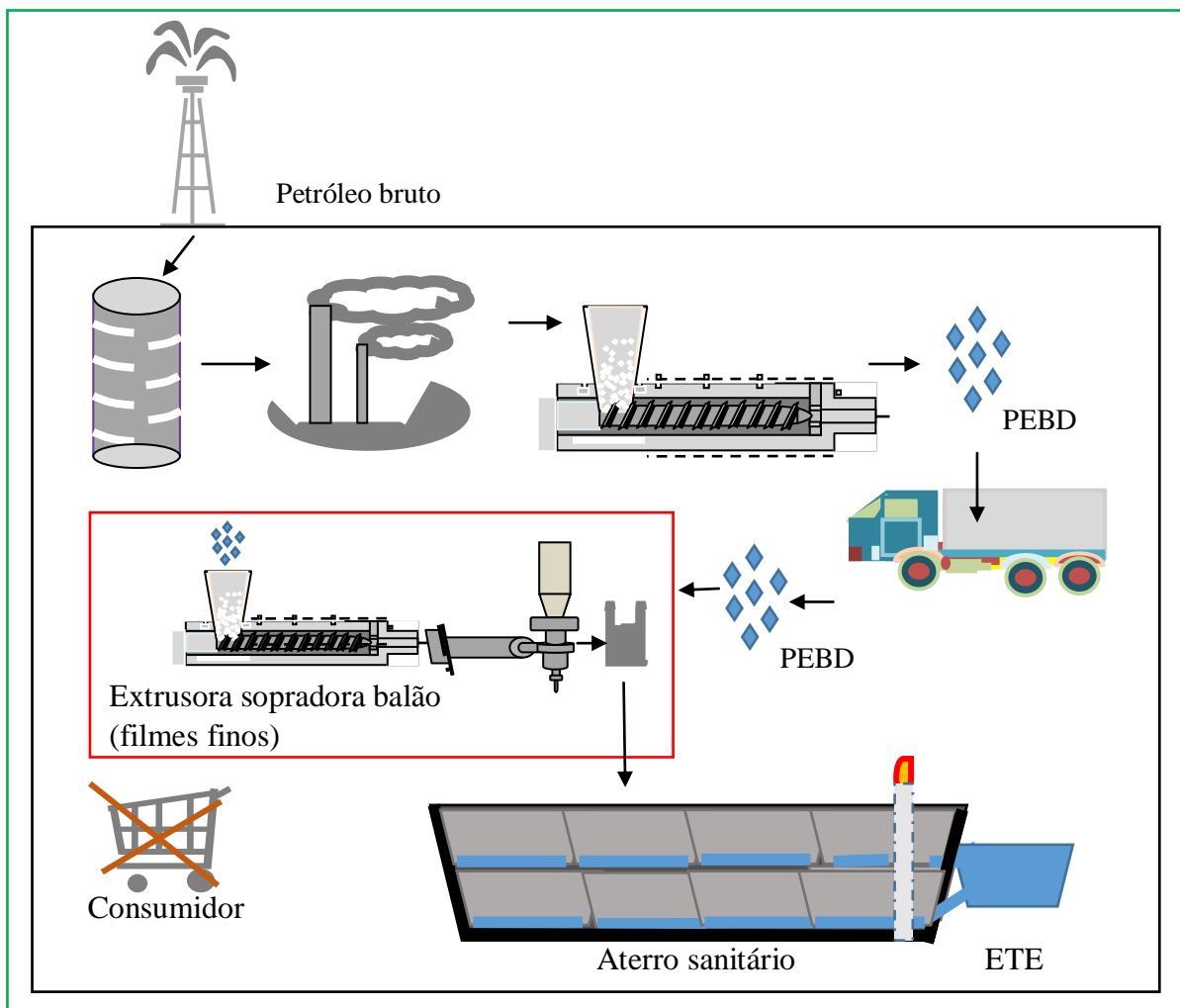


Figura 54: Hipótese 3: PEBD – matéria-prima, manufatura e aterramento.

4.4.1 Pré-manufatura do PEBD

Para o estudo da pré-manufatura é aproveitado o estudo do PEBD do item 4.2.1 Pré-manufatura, 4.2.1.3 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

Definição do Elemento	Índice do Elemento da Matriz	Valor do elemento	Explicação
<i>Pré –manufatura PEBD</i>			
Seleção dos materiais	(1,1)	1	Apesar de o PEBD ser um produto de baixa toxicidade, insolúvel em água e não afetar processos de tratamento biológico, durante a sua manufatura há o desenvolvimento de substâncias tóxicas. É um produto não biodegradável e que em sua manufatura é usado combustível fóssil e somente materiais virgens.
Uso de energia	(1,2)	0	Uso intensivo de energia, desde a extração do petróleo, a destilação, craqueamento e polimerização.
Resíduos Sólidos	(1,3)	0	De acordo com FRANKLIN ASSOCIATES (2011), são gerados 32,3 kg de resíduos na produção de 1 kg de PEBD.
Resíduos Líquidos	(1,4)	0	De acordo com ANDRADY (2003) e YEOCHUN (2014), os resíduos líquidos são tóxicos à vida aquática e ao lençol freático quando percolam o solo.
Resíduos Gasosos	(1,5)	1	De acordo com o que é exposto por ANDRADY (2003) e YEOCHUN (2014) os gases do nafta são prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Nos processos seguintes há emissões de Compostos Orgânicos Voláteis - COV. Mas, passada a fase da manufatura, o PEBD não se decompõe no ar e não libera gases nocivos.

Tabela 33: Ponderação da fase de pré-manufatura do PEBD.

4.4.2 Manufatura

Com relação ao processo de manufatura, como também é usado o processo de sopro de filmes finos, há vários pontos em comum com os processos estudados nas hipóteses 1 e 2, no que se refere ao PEBD, como mostra a Tabela 34.

Definição do Elemento	Índice do Elemento da Matriz	Valor do elemento	Explicação
<i>Manufatura PEBD</i>			
Escolha do Material	(2,1)	1	Os processos de manufatura evitam o uso de materiais restritos. Mas, nesta etapa é considerado somente como matéria-prima o PEBD totalmente virgem.
Uso de energia	(2,2)	0	Processo tem alto consumo de energia e não utiliza energia alternativa.
Resíduos Sólidos	(2,3)	3	Não há resíduos sólidos significativos neste processo de transformação, há somente os resíduos de manutenção. Nesta abordagem, o produto defeituoso será descartado, não ocorrendo a “reciclagem interna”.
Resíduos Líquidos	(2,4)	4	Na escala laboratorial, os resíduos líquidos são praticamente inexistentes, e na indústria (no caso água) são reaproveitados em circuito interno de resfriamento.
Resíduos Gasosos	(2,5)	4	Os gases gerados no processo de extrusão e sopro de filmes tipo balão são relativamente baixos.

Tabela 34: Ponderação da fase de manufatura do PEBD.

4.4.3 Embalagem e transporte

A fase de embalagem e transporte do PEBD é mostrada na Tabela 35, de acordo com a ponderação do ANEXO B.

Definição do Elemento	Índice do Elemento da Matriz	Valor do elemento	Explicação
<i>Embalagem e Transporte</i>			
Escolha do Material	(3,1)	1	Devido às mesmas razões justificadas nas hipóteses 1 e 2, a maior parte das embalagens de PEBD são confeccionadas de material virgem.
Uso de energia	(3,2)	0	O transporte utilizado também é o rodoviário, o que é considerado no Brasil de grande consumo de energia, assim como também é o consumo das embalagens.
Resíduos Sólidos	(3,3)	3	A maior parte das embalagens do PEBD é reciclável, se não, as mesmas do PEBD + TPS. Com relação ao transporte rodoviário, o histórico é o mesmo da hipótese 1 e 2.
Resíduos Líquidos	(3,4)	2	O mesmo das duas hipóteses anteriores: os resíduos líquidos das embalagens são praticamente nulos, e os de transporte precisam de descarte especial, como os líquidos automotivos.
Resíduos Gasosos	(3,5)	1	Também há a geração de gases de efeito estufa. O consumo rodoviário de acordo com SCHAEFFER (2009) produz maior geração de emissões de CO ₂ .

Tabela 35: Ponderação da fase de embalagem e transporte do PEBD.

4.4.5 Uso e consumo

Estágio 4, como é a fase uso do consumidor, novamente não é analisada. Portanto, os valores dos elementos dos índices da matriz continuam grau 4, como mostra a Tabela 36.

Definição do Elemento	Índice do Elemento da Matriz	Valor do elemento	Explicação
<i>Uso e consumo</i>			
Escolha do Material	(4,1)	4	Etapa de estudo não abordada.
Uso de energia	(4,2)	4	Etapa de estudo não abordada.
Resíduos Sólidos	(4,3)	4	Etapa de estudo não abordada.
Resíduos Líquidos	(4,4)	4	Etapa de estudo não abordada.

Tabela 36: Ponderação do uso e consumo do TPS + PEBD.

4.4.6 Descarte

Esta hipótese é a mais comum de acontecer quando há carência da coleta seletiva, como confirma CEMPRE (2015). A pesquisa mais recente CEMPRE Ciclossoft³³, no período de desenvolvimento deste trabalho, é a divulgada em 2015, com dados de 2014. Nesta foi detectado que 927 municípios brasileiros, somente cerca de 17% do total, operam programas de coleta seletiva.

Obviamente, o descarte de sacolas plásticas em aterros é bastante discutido, sendo que EDWARDS e FRY (2011) discutem o uso do PEAD ao invés do PEBD. *Opus citatum*, alegam que uma sacola de PEBD dever ser usada cinco vezes para que seu Potencial Global-aquecimento, *Global Warming Potential (GWP)* seja inferior ao da sacola de PEAD convencional, assim como em termos de acidificação, ecotoxicidade aquática e oxidação fotoquímica. Também a própria PLASTIVIDA (2009), além do que já foi citado no item 4.2.3 Transporte e embalagem da hipótese 1, enfatiza a importância do reaproveitamento e devido à baixa degradabilidade do polietileno, que pode demorar de 100 a 400 anos em um aterro.

A fase do descarte do PEBD é mostrada na Tabela 37, de acordo com a ponderação do ANEXO B.

³³ CEMPRE é o Compromisso Empresarial para Reciclagem. É uma associação sem fins lucrativos dedicados à promoção da reciclagem dentro do conceito de gerenciamento integrado do lixo. Ciclossoft é um banco de dados do CEMPRE atualizado da coleta seletiva em cidades brasileiras, CEMPRE (2015).

Definição do elemento	Índice do Elemento da Matriz	Valor do elemento	Explicação
<i>Descarte</i>			
Escolha do Material	(5,1)	3	Apesar do produto não conter quantidades significantes de mercúrio, cádmios, e/ou substâncias que não são claramente identificadas, o fato de não ser reciclado torna o ciclo de vida da matéria-prima curta.
Uso de energia	(5,2)	2	Não há reciclagem nesta hipótese de trabalho, portanto, sem energia na reciclagem.
Resíduos Sólidos	(5,3)	0	Apesar de o produto ser constituído de materiais sólidos recicláveis, nesta hipótese não é submetido à reciclagem, constituindo um resíduo sólido a ser aterrado.
Resíduos Líquidos	(5,4)	0	Por estar associado à outros resíduos é gerado o chorume e este coletado e encaminhado a uma ETE. A composição do chorume varia de acordo com os resíduos aterrados, de acordo com COELHO (2008).
Resíduos Gasosos	(5,5)	3	Ou os gases são transformados em energia ou queimados. Mas não se dissipam livremente na atmosfera.

Tabela 37: Ponderação do descarte do PEBD.

Logo, é possível a montagem da matriz da preocupação ambiental da hipótese 3, Cf. Tabela 38.

A preocupação ambiental

Estágio do ciclo de vida	Escolha do material	Uso de energia	Resíduos sólidos	Resíduos líquidos	Resíduos gasosos	Pontuação da linha
Pré-manufatura	1	0	0	0	1	2
Manufatura do produto	1	0	3	4	4	12
Embalagem e transporte do produto	1	0	3	2	1	7
Uso do produto	4	4	4	4	4	20
Descarte e reciclagem	3	2	0	0	3	8
Pontuação da coluna	10	6	10	10	13	Pontuação total 49/100 49%

Tabela 38: Matriz de Abordagens para a Avaliação do Ciclo de Vida Abreviado.

4.5 Quarta hipótese

A quarta e última hipótese (Figura 55) de estudo difere da terceira no último critério: descarte e reciclagem. Portanto, assim como foi feito na segunda hipótese, é possível considerar a matriz da terceira hipótese, seguindo os estudos para a parte da reciclagem e descarte, como mostra a matriz da Tabela 38.

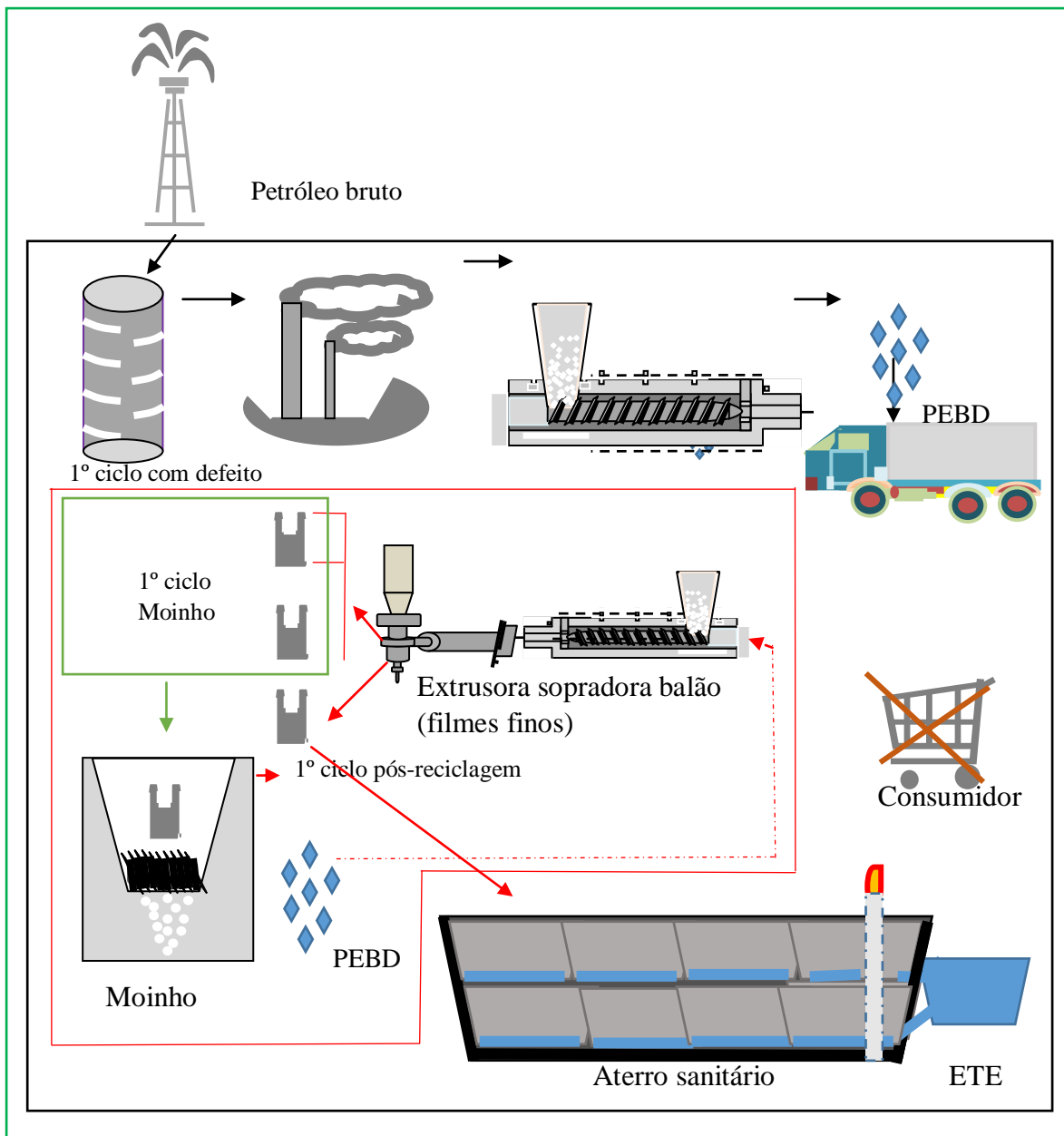


Figura 55: Hipótese 4-PEBD – matéria-prima, manufatura, reciclagem e aterramento.

A montagem da matriz da preocupação ambiental da hipótese 4 é apresentada na Tabela 39.

A preocupação ambiental					
	Escolha do material	Uso de energia	Resíduos sólidos	Resíduos líquidos	Resíduos gasosos
Pré-manufatura	1	0	0	0	1
Manufatura do produto	1	0	3	4	4
Embalagem e transporte do produto	1	0	3	2	1
Uso do produto	4	4	4	4	4
Descarte e reciclagem	X	X	X	X	X

Tabela 39: Matriz de Abordagens para a Avaliação do Ciclo de Vida Abreviado.

4.5.1 Descarte

QUEIROZ e GARCIA (2011) desenvolveram um estudo a respeito da situação brasileira média de produção e reciclagem das sacolas plásticas de vários tipos de PE, para construir uma referência para futuras comparações e avaliar o setor, com dados coletados para o ano de referência 2003. Em parte deste trabalho, é inventariado 1000 kg de sacolas plásticas de PE, considerando diferentes taxas de reciclagem, que exercem no consumo de energia e de recursos naturais, como também nos níveis de emissões. A taxa de reciclagem de 16% corresponde à percentagem de PE reciclado em relação ao consumo de PE em 2003, enquanto 32% representam a taxa de reciclagem estimada para o ano 2020.

Com relação ao consumo de energia, como mostra a Figura 56, QUEIROZ e GARCIA (2011) diagnosticaram redução no consumo de energia na cadeia de produção e uso das sacolas plásticas de PE em função do aumento da taxa de reciclagem de plástico.

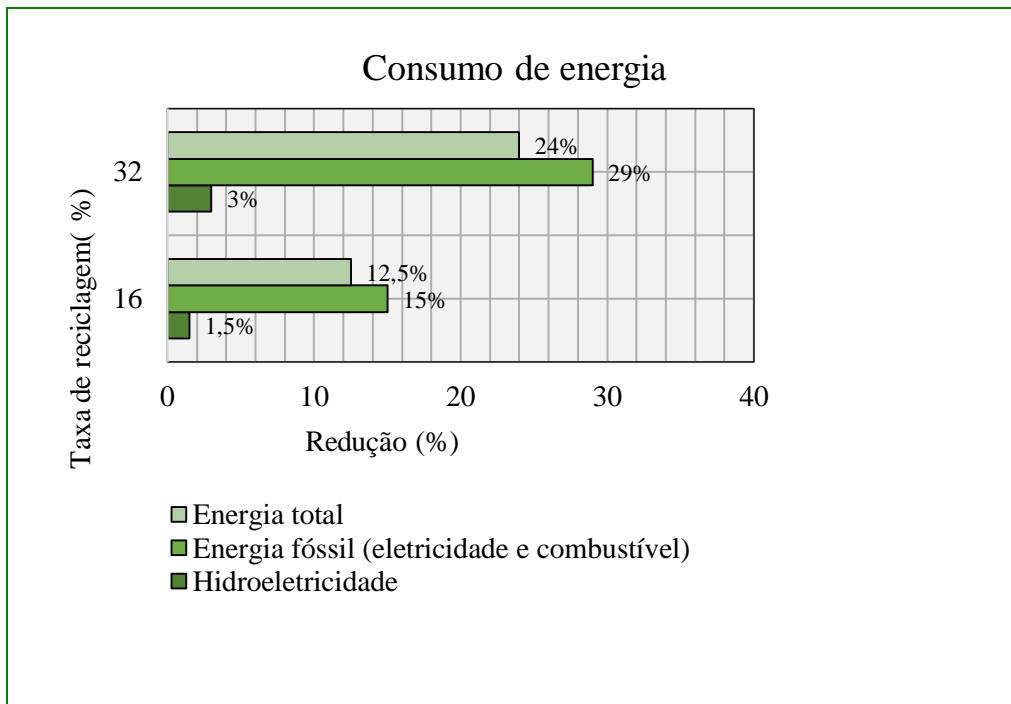


Figura 56: Redução no consumo de energia na cadeia de produção e uso de sacolas plásticas de vários tipos de PE, em função do aumento da taxa de reciclagem pós-consumo dos plásticos. Fonte: QUEIROZ e GARCIA (2011).

O já citado estudo de PIRES (2010) também detectou redução no consumo de energia em até 8,33%, na cadeia produtiva, com o aumento de PEAD reciclado de 69% a 89%.

Ainda de acordo com QUEIROZ e GARCIA (2011), Cf. Figura 57, Figura 58 e Figura 59, de acordo com o aumento da taxa de reciclagem de PE, ilustram a redução de emissões atmosféricas, a redução (e aumento) nas emissões para a água e redução de resíduos sólidos.

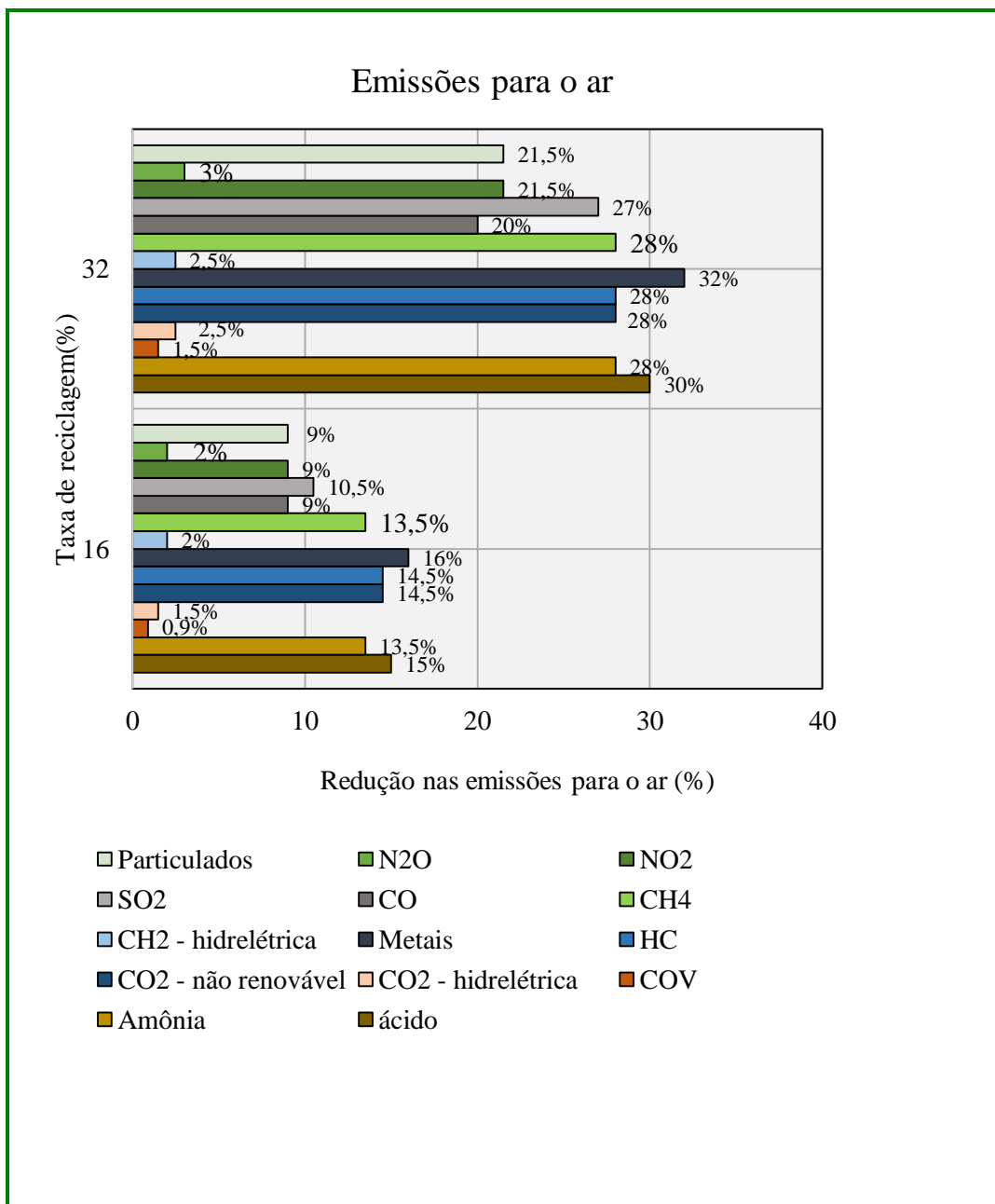


Figura 57: Redução nas emissões para o ar na cadeia de produção e uso de sacolas de PE, em função do aumento da taxa de reciclagem pós-consumo dos plásticos.
 Fonte: QUEIROZ e GARCIA (2011).

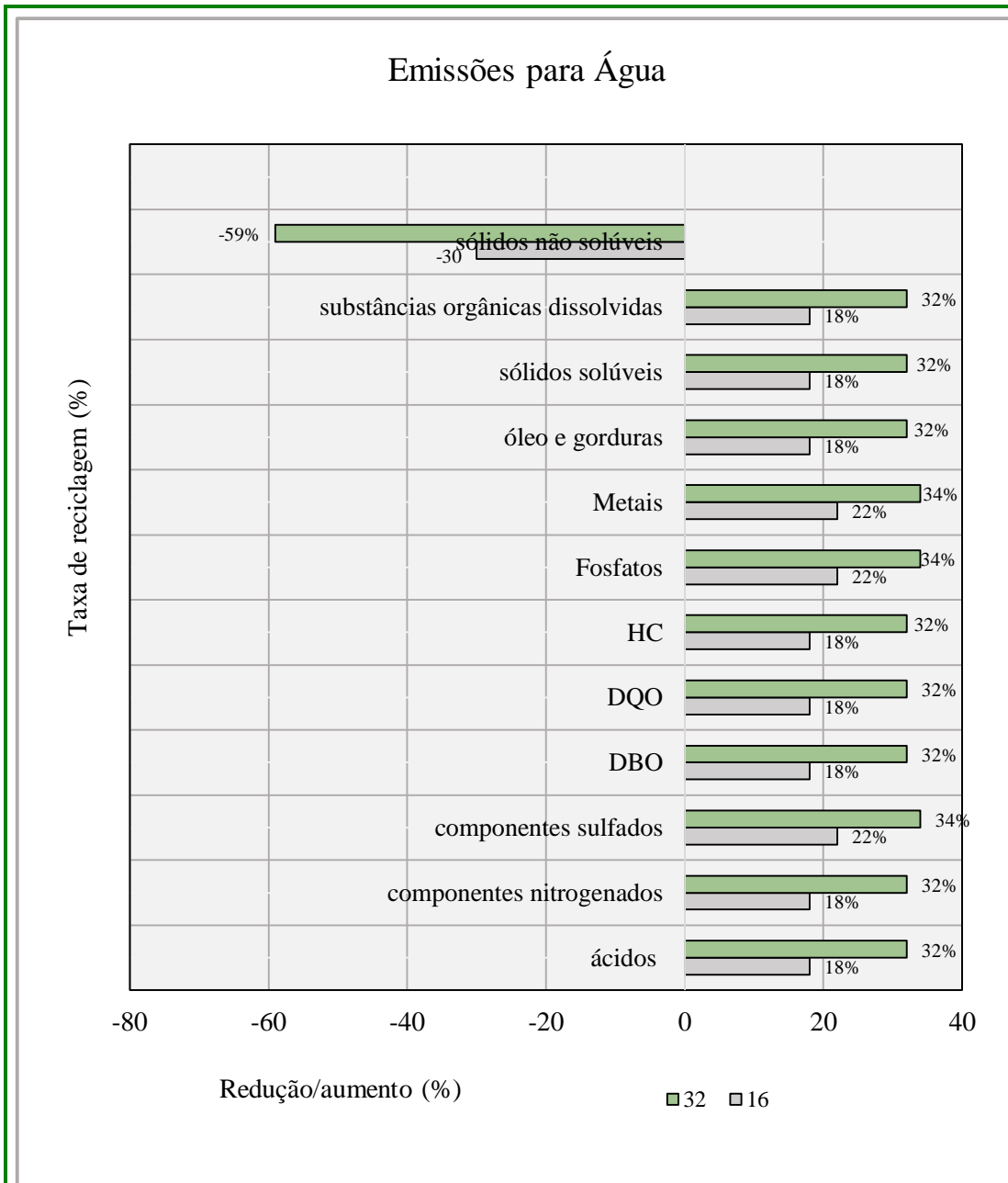


Figura 58: Redução (e aumento) nas emissões para a água na cadeia de produção e uso de sacolas plásticas de PE, em função do aumento da taxa de reciclagem pós-consumo dos plásticos.

Fonte: QUEIROZ e GARCIA (2011).

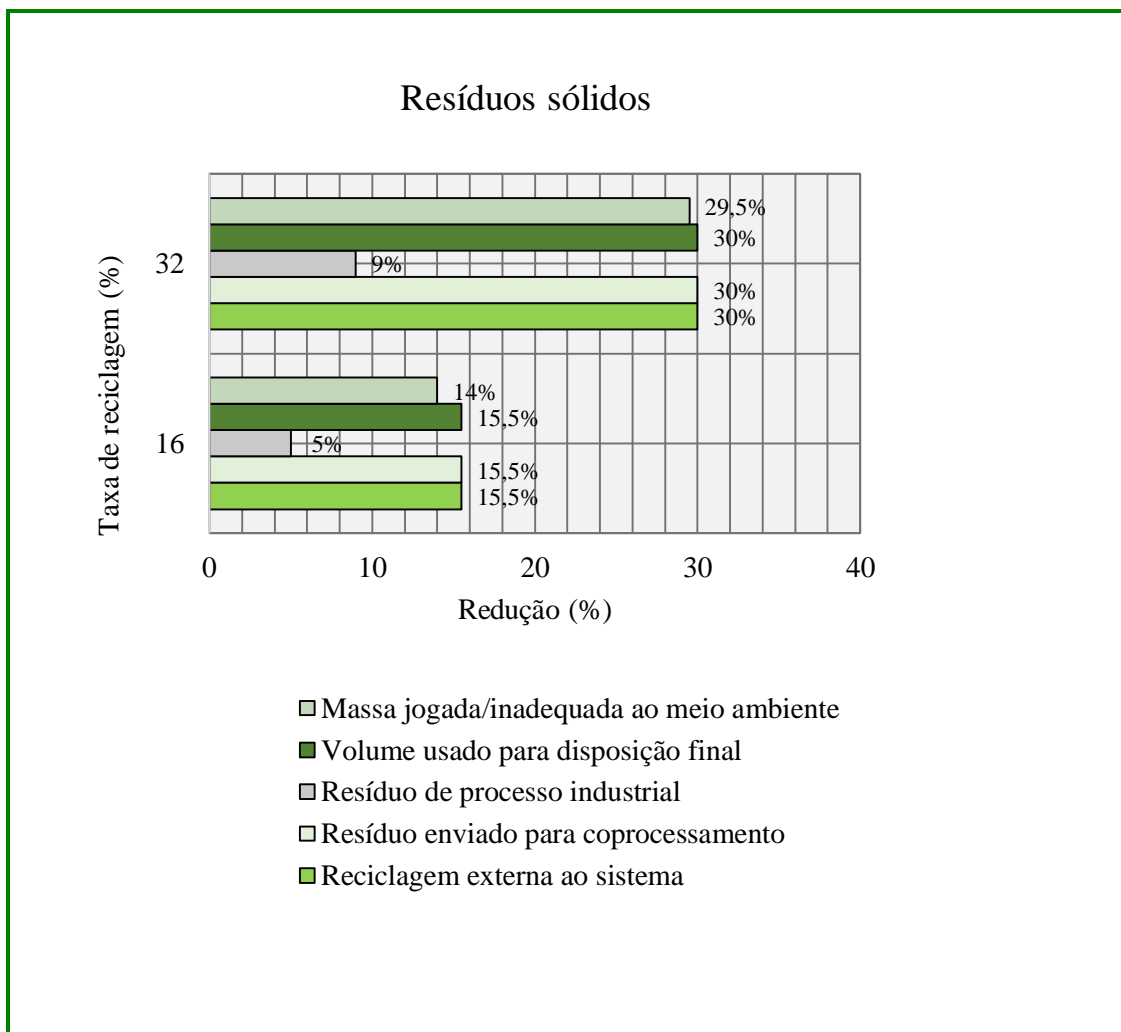


Figura 59: Redução de resíduos sólidos na cadeia de produção e uso de sacolas plásticas de PE, em função do aumento da taxa de reciclagem pós-consumo dos plásticos.
Fonte: QUEIROZ e GARCIA (2011).

A fase de reciclagem e descarte do PEBD é mostrada na Tabela 40, de acordo com a ponderação do ANEXO B.

Definição do Elemento	Índice do Elemento da Matriz	Valor do elemento	Explicação
<i>Reciclagem e descarte</i>			
Escolha do Material	(5,1)	3	Assim como na hipótese 2, o material é reciclado sem interferências de outras substâncias e outros polímeros somente na “reciclagem interna”, em uma escala bem inferior à da “reciclagem externa”. Após a reciclagem, há o aterramento, mas sem a fração do amido termoplástico, portanto, a decomposição é mais lenta.
Uso de energia	(5,2)	2	Também na “reciclagem interna” do PEBD, o uso de energia é mínimo. De acordo com a metodologia, não é computado o gasto energético de um aterramento. Portanto, o produto não é projetado para minimizar o uso de energia intensiva, mas, apesar das dificuldades de coleta seletiva brasileira, baseado nos estudos de PIRES (2010) e QUEIROZ e GARCIA (2011), a adição de material reciclado pode reduzir o consumo de energia.
Resíduos Sólidos	(5,3)	3	A “reciclagem interna” elimina as etapas de seleção e limpeza. Na “reciclagem externa”, o estudo de QUEIROZ e GARCIA (2011) detectaram "sólidos não solúveis" na lavagem do material antes de ser extrudado.
Resíduos Líquidos	(5,4)	3	Assim como a hipótese 2, há a necessidade de agentes de limpeza e solvente, gerando uma ETE, além de líquidos do aterro sanitário
Resíduos Gasosos	(5,5)	3	Também como na hipótese 2, não contém substâncias perdidas na evaporação e produtos voláteis não utilizados. QUEIROZ e GARCIA (2011) detectaram diminuição das emissões atmosféricas. No final do ciclo de vida, elimina biogás em conjunto com outros resíduos no aterro sanitário.

Tabela 40: Matriz de Abordagens para a Avaliação do Ciclo de Vida Abreviado.

Portanto, a matriz da preocupação ambiental é estruturada como mostra a Tabela 41.

A preocupação ambiental

Estágio do ciclo de vida	Escolha do material	Uso de energia	Resíduos sólidos	Resíduos líquidos	Resíduos gasosos	Pontuação da linha
Pré-manufatura	1	0	0	0	1	2
Manufatura do produto	1	0	3	4	4	12
Embalagem e transporte do produto	1	0	3	2	1	7
Uso do produto	4	4	4	4	4	20
Descarte e reciclagem	3	2	3	3	3	14
Pontuação da coluna	10	6	13	13	13	Pontuação total 55/100 55%

Tabela 41: Matriz de Abordagens para a Avaliação do Ciclo de Vida Abreviado.

4.6 Caracterização polimérica

4.6.1 Confecção das amostras para ensaio mecânico

As amostras das blendas foram compostas de 50% em peso de polietileno de baixa densidade (marca Quattor), e 50% em massa de amido termoplástico (30% de glicerol (marca Synth) e 70% de amido de mandioca (Amidos Naviraí)).

Inicialmente é seguido o procedimento de mistura citado no item 4.2.2 Manufatura. O material é constituído de 800g de PEBD (COUTINHO *et al.*, 2003) e 800g de glicerol e amido (50% em peso) divididas em porções de 250g.

Em seguida, as amostras foram levadas para uma extrusora (monorrosca AX- Plásticos-LAB 25-30), onde as amostras foram submetidas ao processo de extrusão e posterior

granulação. A Tabela 42 descreve o perfil de temperatura da matriz e da extrusão.

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Matriz
142°C	154°C	148°C	130°C

Tabela 42: Perfil de temperatura da matriz e da extrusora

Para confeccionar os corpos de prova, tanto os *pellets* de PEBD, como os da blenda, foram moldados pela injetora JETMASTER- JN 35 E.

As amostras de PEBD e das blendas de PEBD + TPS produzidas foram submetidas a 3 tipos de processamentos (1 ciclo de extrusão e injeção, 5 e 10 ciclos de extrusão e injeção) Cf. Figura 60 os passos adotados e nas Figura 61 e Figura 62 os corpos de prova, sendo avaliadas quanto a 5 e 10 ciclos de extrusões foram processadas inicialmente através de uma câmara de mistura e posteriormente processadas utilizando uma extrusora monorrosca com perfil de temperatura da zona de alimentação até a matriz, Cf. temperatura na Tabela 43, e com uma rotação de 50 rpm.

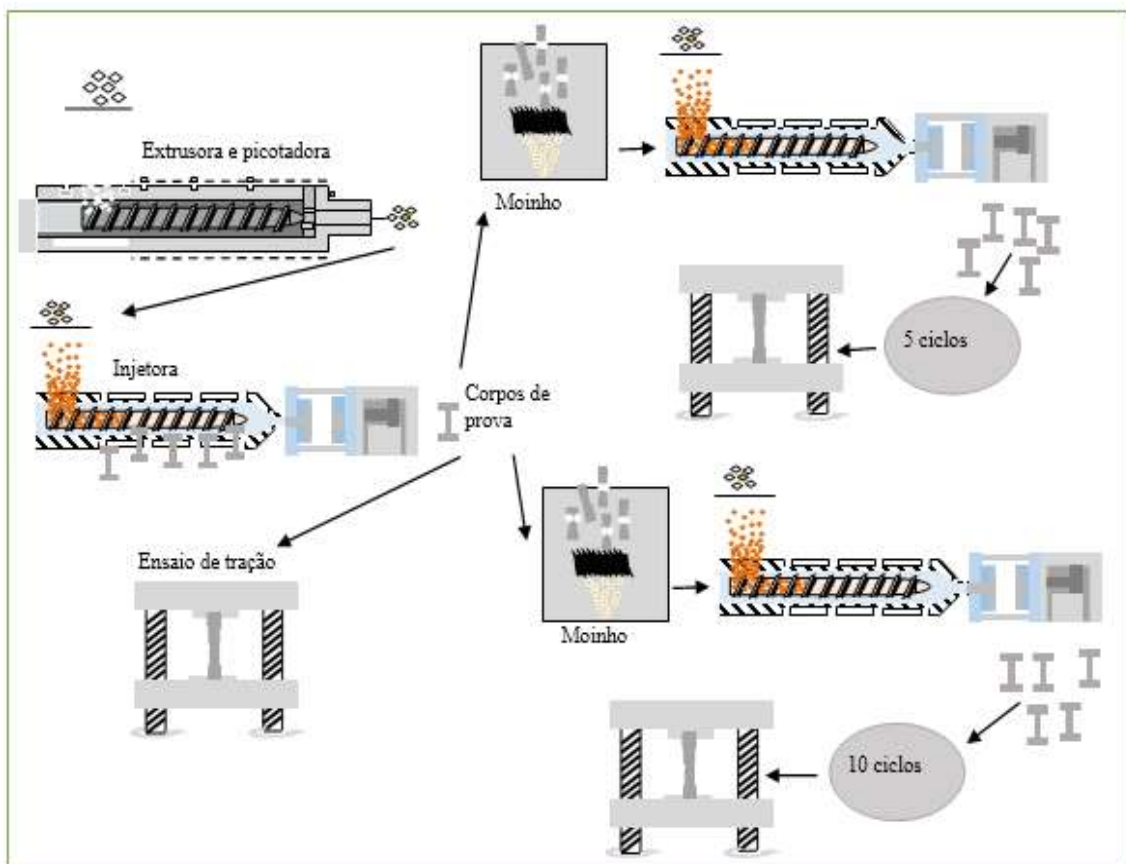


Figura 60: Etapas adotadas para confecção dos corpos de prova de PEBD e PEBD + TPS.



Figura 61: Corpos de prova após injeção.

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Matriz
125°C	135°C	145°C	155°C

Tabela 43: Perfil de temperatura da matriz e da extrusora



Figura 62: Amostras para ensaio de tração, amostras para caracterização e granulados após 1, 5 e 10 ciclos de extrusão de PEBD + TPS e PEBD.

4.6.2 Ensaio mecânico

As amostras foram submetidas à máquina de ensaio universal no modo tração (EMIC-DL3000) até estirar uniaxialmente o material sob velocidade constante (25 mm/min).

A Figura 63 mostra parcialmente a máquina de ensaio de tração. De acordo com a *ASTM D638-10*, as propriedades de tração podem variar devido à forma de preparação dos corpos de prova, ao ambiente no qual o teste é realizado, a velocidade de realização do ensaio. Tais fatores são controlados com detalhes.



Figura 63: Máquina de ensaio de tração.

A máquina de tração foi acoplada a um computador e um *software* utilizado para aquisição de dados. Os ensaios foram realizados conforme especificados na *ASTM D638-10*.

4.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Tanto as amostras do PEBD, como as de PEBD + *TPS* (ambas extrudadas 5 e 10 vezes). As amostras para caracterização, foram analisadas morfológicamente através das imagens obtidas por um microscópio eletrônico de varredura modelo FEI Inspect S50. As amostras foram preparadas por fratura criogênica de nitrogênio líquido e recobertas

por deposição de ouro (Au) através de um metalizador SPI Supplies/D2 Diode Sputtering System. Neste as amostras são colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,1 a 0,05mbar e o alvo metálico é bombardeado com átomos de gás inerte, como explica DEDAVID *et al.* (2007).

4.6.4 Calorimetria Exploratória diferencial - DSC

Para as análises DSC das amostras, foi utilizado neste trabalho o equipamento EXSTAR DSC/7020 sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30ml/min e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Para apagar a história térmica dos materiais, e assim obter as temperaturas de fusão e cristalização, como também o calor de fusão, foi realizado um primeiro aquecimento no intervalo de 25°C à 140°C, seguido de resfriamento até -50°C e um novo aquecimento até 140°C.

4.6.5 Reometria Capilar

As propriedades do comportamento reológico foram avaliadas neste trabalho por um reômetro capilar CEAST SR20 da Instron. A relação comprimento/diâmetro do capilar usada nos ensaios foi de 30 ($L/D=30$), com temperatura do barril de 150°C e taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) no intervalo entre $10s^{-1}$ a $10000s^{-1}$.

Para ajustar o desvio do comportamento não newtoniano foi usada a correção de Rabinowitsch. Para eliminação de água absorvida antes de cada análise, as amostras foram introduzidas em uma estufa por 24 horas a uma temperatura de 50°C. Os dados de viscosidade foram ajustados de acordo o modelo de Lei das Potências.

4.6.7 Ângulo de Contato

As medidas dos ângulos de contato nas superfícies das amostras de PEBD e PEBD + TPS foram obtidas através de um medidor de ângulo de contato Digidrop modelo DGD inst DI. Para captura de uma gota colocada sob a superfície da amostra foi usada uma câmara CCD (*Charge Coupled Device*).

Figura 20: Relação C/N nas diferentes fases da decomposição.

Fonte: adaptado de PEREIRA NETO (1996).

Os ângulos dos lados direito e esquerdo da imagem da gota e do ângulo de contato médio (θ médio) da gota de água formada sob as superfícies das amostras foram calculados através do *software* PixeLINK® (para medição microscópica de imagem de câmeras CCD). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e com 5 pontos (*pixel*) para cada 3 medidas em cada amostra.

4.6.6 Análise Dinâmico-Mecânica - DMA

As análises dinâmico-mecânica foram realizadas em um equipamento DMS6100 Exstar. Para cada amostra, os materiais foram prensados de acordo a norma *ASTM D4703-10, Standard Practice for Compression Molding Thermoplastic Materials into Test Specimens, Plaques, or Sheets* (Prática padrão para compressão de moldagem termoplástica de materiais para testar amostras, placas ou folhas), cortadas nas dimensões de 50x10mm e espessura de aproximadamente 0,75mm.

As propriedades dinâmico-mecânicas de materiais poliméricos costumam ser estudadas em uma ampla faixa de temperatura (-150 a 500° C) a frequência fixa. Os corpos de prova precisam ter uma geometria definida, pois os parâmetros medidos são módulos mecânicos que relacionam tensões aplicadas/unidade de área. As amostras foram submetidas a uma deformação senoidal no modo tração no intervalo de -90 a 90° C, com frequência de oscilação de 1Hz e com uma taxa de aquecimento de 1°C/min. A Figura 64 ilustra a ponta DMS de tração.

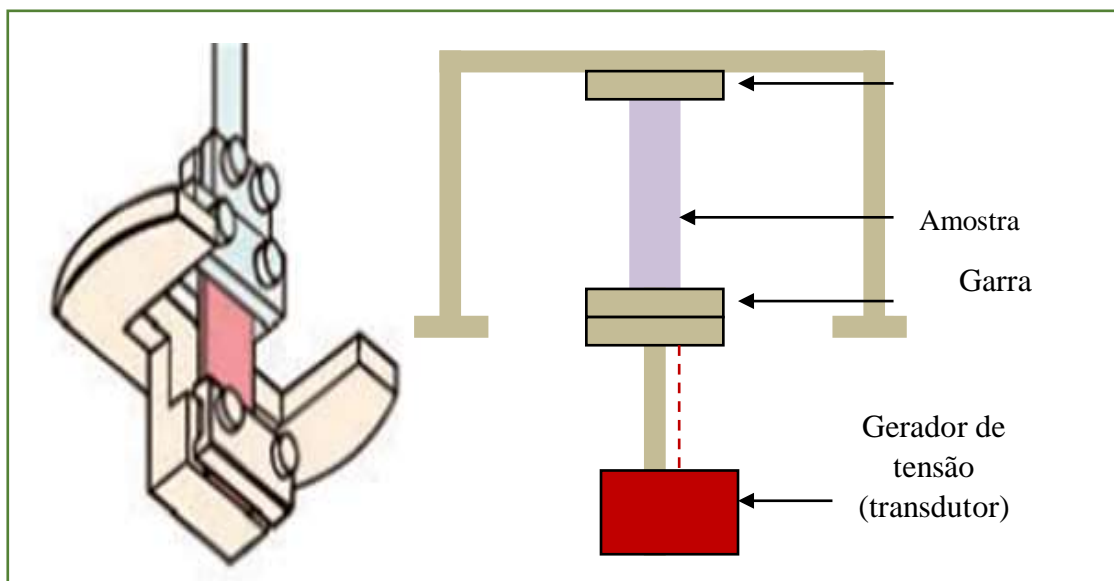


Figura 64: Desenho fiel da ponta (garra de tração) DMS6100, e desenho esquemático detalhado. Fonte: Adaptados de SII (2012) e NETO (2003).

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Comparação dos resultados da Avaliação do Ciclo de Vida das 4 hipóteses.

5.1.1 Pré-manufatura

A *priori*, comparando-se os resultados a partir de cada etapa do ciclo de vida do produto, como diagnostica o gráfico da Figura 65, em todos os quesitos da pré-manufatura (escolha do material, uso de energia, resíduos sólidos, líquidos e gasosos), a matéria-prima para o filme soprado de *TPS + PEBD* obtém desempenho ambiental melhor que o *PEBD*.

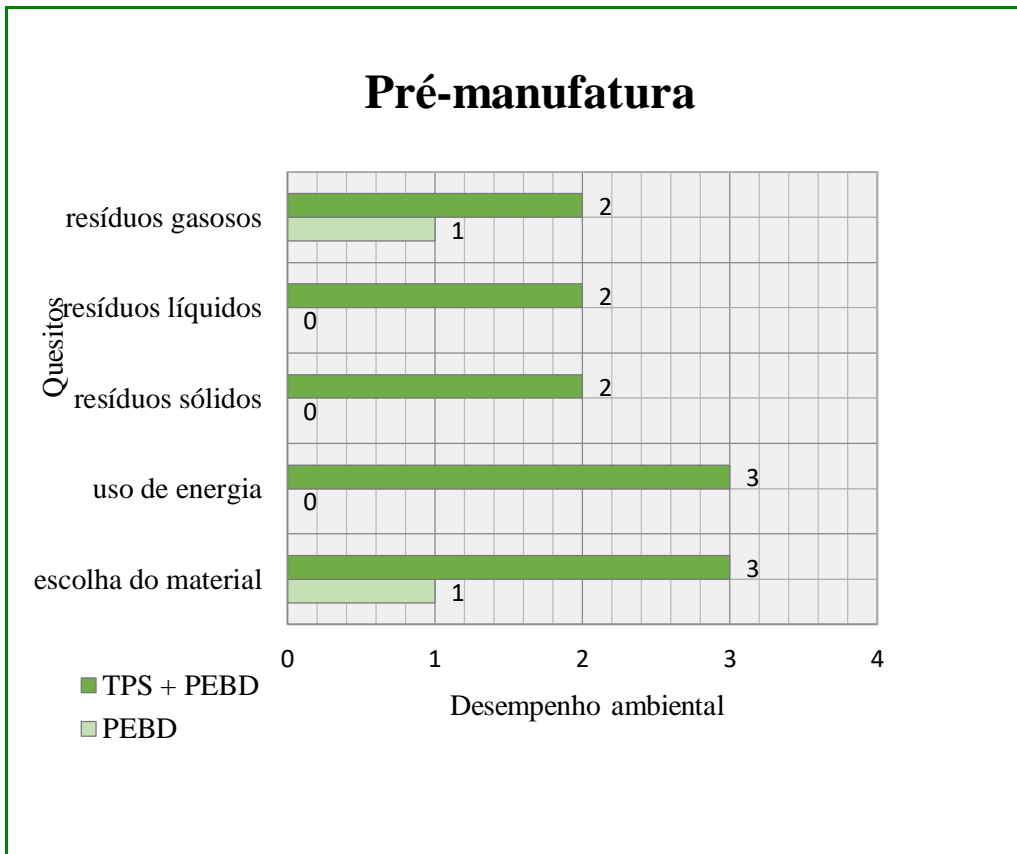


Figura 65: Desempenho ambiental da geração de resíduos, uso de energia e escolha do material durante a pré-manufatura.

No entanto, cabe salientar que, em especial aos resíduos gasosos, a emissão dos gases durante a manufatura do polímero petroquímico (ainda na fase do nafta) afeta o desempenho ambiental do *PEBD*, assim como reflete no *TPS + PEBD*.

Nos quesitos resíduos gasosos, líquidos, sólidos e uso de energia, a comparação entre o desempenho ambiental da matéria-prima de cada filme soprado em estudo chega a ser nulo quanto ao PEBD, pior conceito. No primeiro, devido às emissões geradas durante a manufatura do amido de mandioca e do PEBD, que prejudicam a avaliação de desempenho do *TPS + PEBD*. No segundo, os resíduos líquidos gerados durante a manufatura do PEBD (pré-manufatura para os filmes finos soprados) são tóxicos. Já com relação aos resíduos sólidos, somente o processo produtivo do amido de mandioca não gera resíduos tóxicos, e há grande quantidade de resíduos gerados na produção de 1 kg de PEBD, a saber, 32,3 kg de resíduos. Por fim, enquanto a blenda *TPS + PEBD*, mesmo não usando energia alternativa na produção da sua matéria-prima, minimiza o consumo. O mesmo não acontece com o PEBD, pois a fração da matéria-prima 100% sintética e suas etapas de manufaturas (desde a extração do petróleo, destilação, craqueamento e polimerização) demandam maior consumo de energia comparado ao amido de mandioca com adição de glicerol.

Portanto, com relação à pré-manufatura, a escolha da matéria-prima para o projeto dos filmes soprados alcança um melhor desempenho ambiental para o *TPS + PEBD* em quase todos os quesitos, mas não obtém o perfil ótimo por ainda não ser 100% biodegradável.

5.1.2 Manufatura

Como mostra o gráfico da Figura 66, durante a manufatura, em relação à geração de resíduos gasosos, líquidos e sólidos, ambos filmes finos soprados (*TPS + PEBD* e PEBD) alcançam o mesmo índice de desempenho, mesmo com a diferença da incorporação da fase da mistura do amido ao glicerol.

Quanto à geração desses resíduos durante a manufatura da blenda, o bom desempenho deve-se a poucos gases gerados, enquanto na manufatura do mesmo produto, a base de PEBD puro, esses resíduos são quase inexistentes. Além disso, e ainda há o circuito interno de resfriamento para o aproveitamento de água.

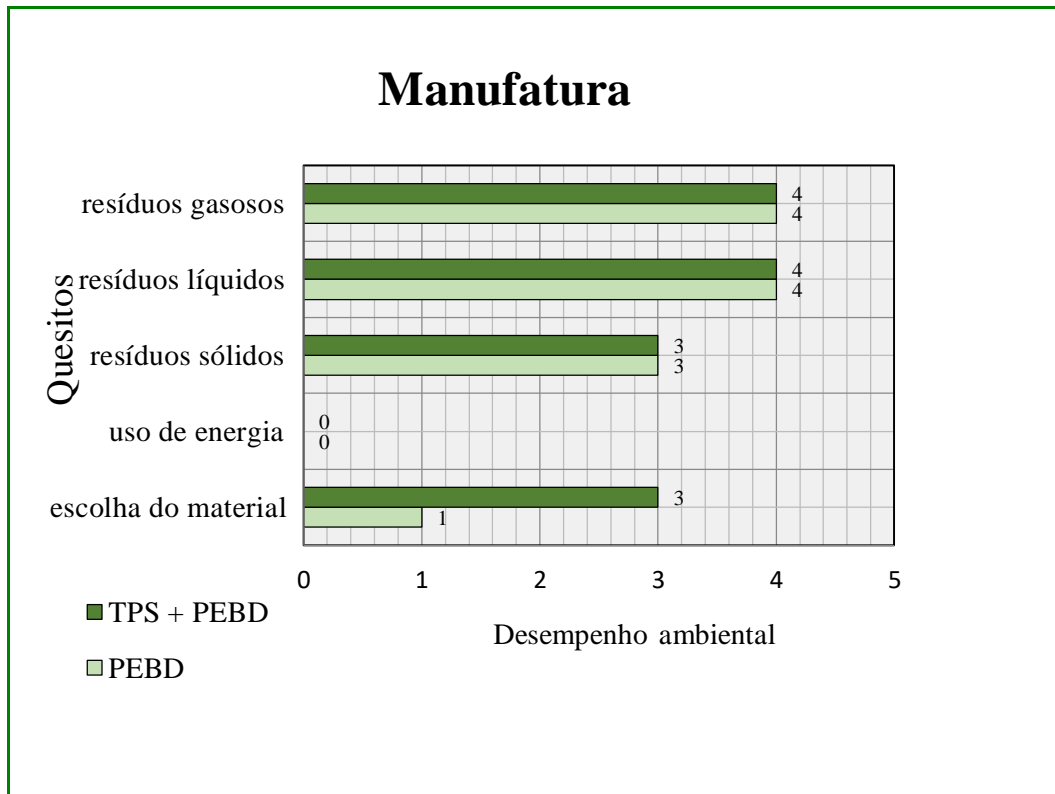


Figura 66: Desempenho ambiental da geração de resíduos, uso de energia e escolha do material durante a manufatura.

Ainda de acordo com a Figura 66, o pior desempenho ambiental deve-se ao grande consumo de energia. A diferença mais significativa, evidente, na comparação da escolha de material entre os dois tipos de filmes finos soprados, é devido à fração de 50% do amido termoplástico.

5.1.3 Avaliação da embalagem e transporte

O sistema de embalagem e transporte é o mesmo para os dois tipos de filmes, como diagnostica o gráfico da Figura 67, pois o peso é o mesmo. Como já comentado no item 4.2.3 Transporte e embalagem⁰, o consumo de energia é intenso, tendo assim o menor desempenho ambiental. As perdas devido às más condições das vias evitam com que os resíduos sólidos tenham o melhor desempenho ambiental.

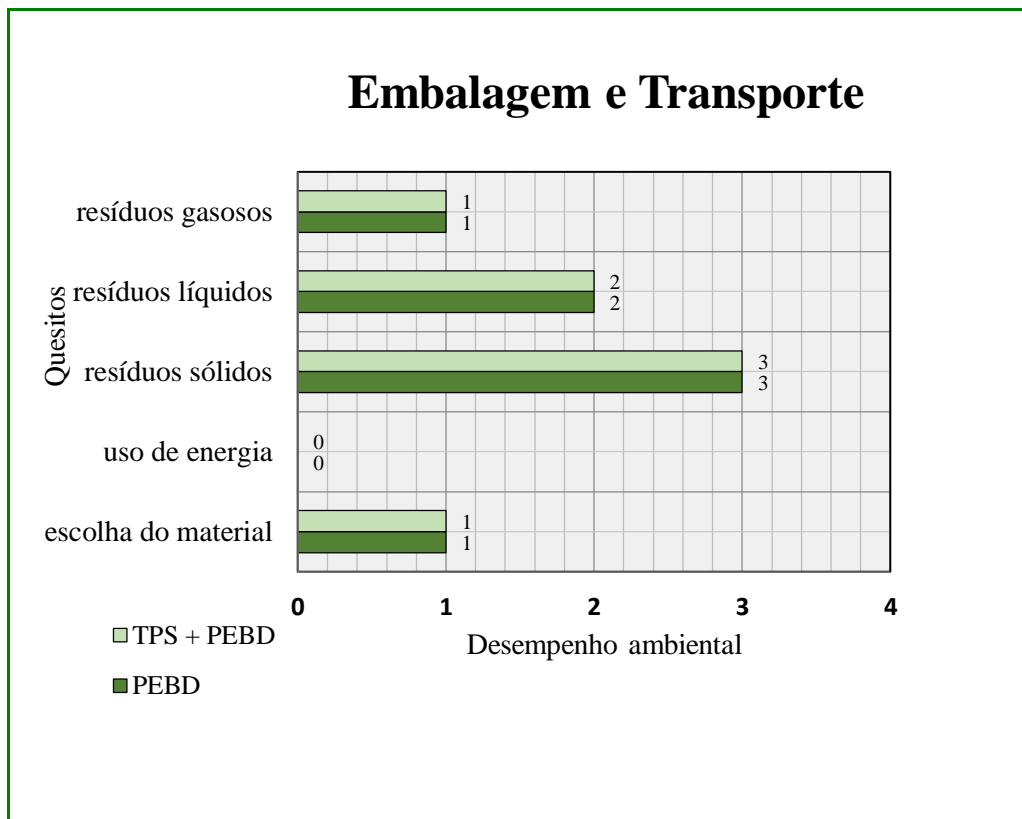


Figura 67: Desempenho ambiental da geração de resíduos, uso de energia e escolha do material durante a embalagem e transporte.

5.1.4 Descarte

O gráfico da Figura 68 ilustra apenas a etapa de descarte do filme fino soprado de PEBD, com a alternativa de descarte em aterro sanitário (hipótese 4), e a alternativa de reciclagem com posterior aterramento sanitário (hipótese 3). Ambos melhoram o desempenho ambiental quando é introduzido no ciclo de vida desses a reciclagem, assim como também ocorre na Figura 69, só que comparando filmes finos soprados *TPS* + PEBD.

Na hipótese 1 há o descarte em aterro sanitário e, na hipótese 2, reciclagem e descarte no aterro sanitário. Os parâmetros analisados e inventariados são proporcionais, sendo que as emissões diminuem quando no ciclo de vida é introduzida a reciclagem. Em escala não laboratorial, as vantagens da reciclagem concentram-se na produção do PE e no grande volume que é disposto de embalagens pós-consumo.

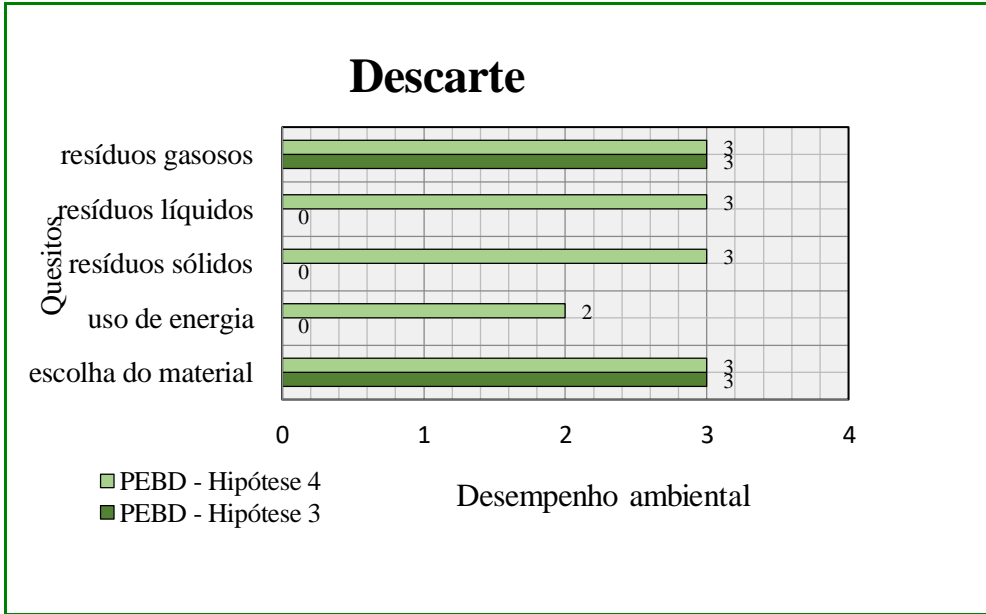


Figura 68: Desempenho ambiental da geração de resíduos, uso de energia e escolha do material durante o descarte das hipóteses 4 e 3.

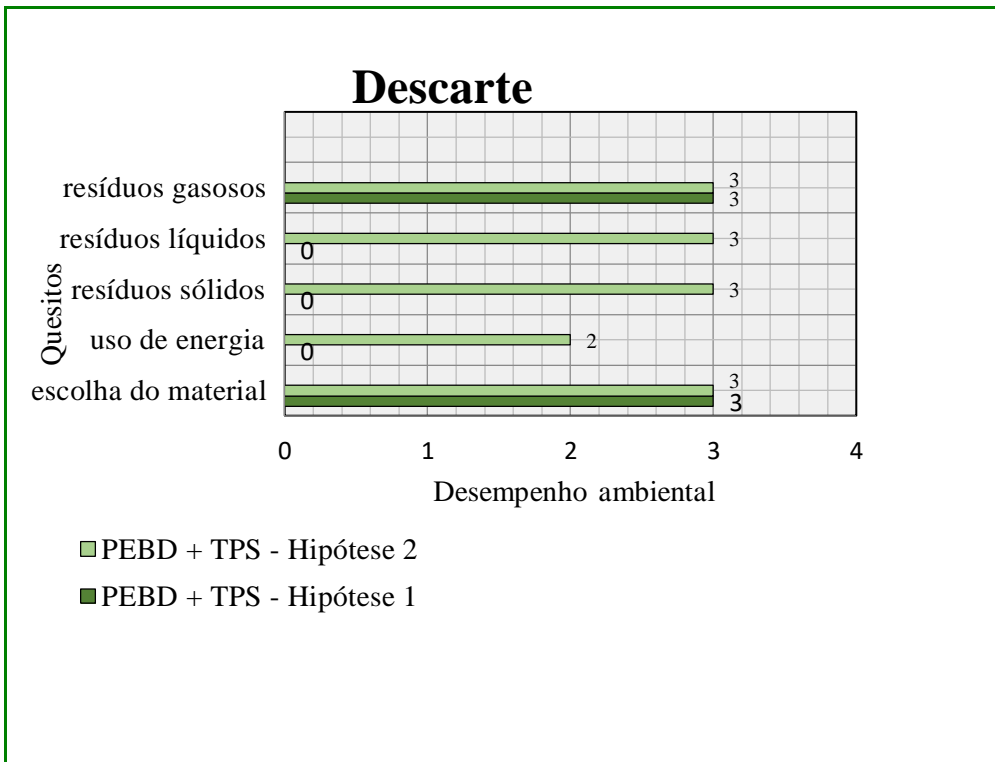


Figura 69: Desempenho ambiental da geração de resíduos, uso de energia e escolha do material durante o descarte das hipóteses 2 e 1.

Já quanto à geração dos resíduos sólidos, mesmo ocorrendo somente resíduos decorrentes da manutenção das máquinas, ainda há a reciclagem interna para melhorar o desempenho ambiental, das hipóteses 2 e 4.

5.1.5 Desempenho ambiental entre todas as hipóteses

O gráfico da Figura 70 confirma o desempenho ambiental do ciclo de vida do filme fino soprado projetado para melhor desempenho ambiental, ou seja, a hipótese 2, *TPS* + *PEBD* que inclui no ciclo de vida, a reciclagem e aterramento final.

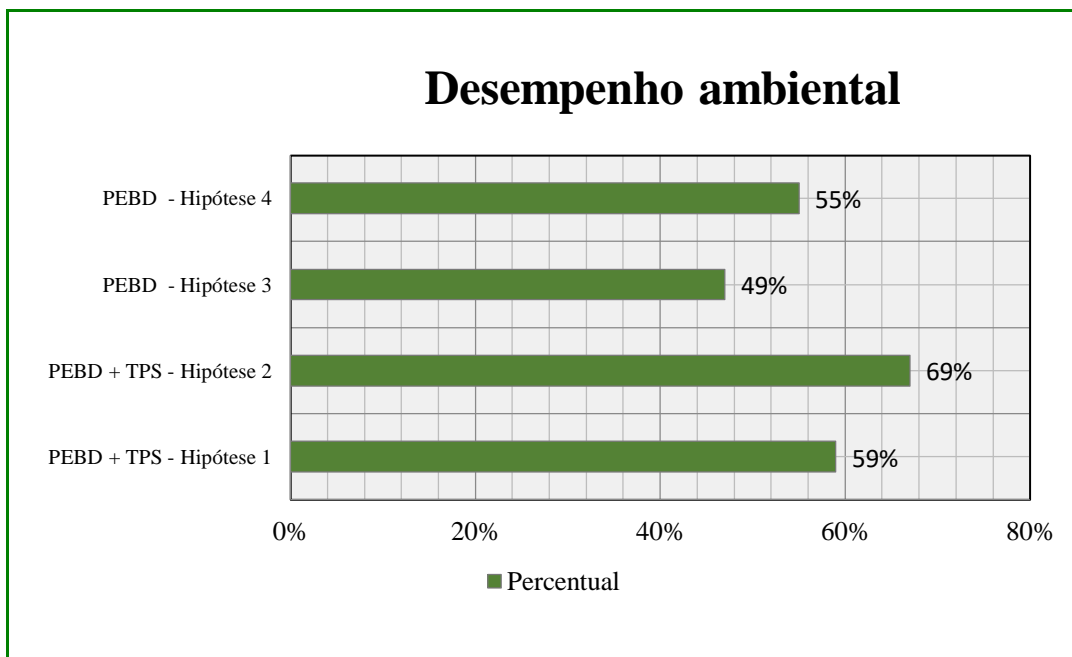


Figura 70: Comparação entre o desempenho ambiental das hipóteses 1, 2, 3 e 4.

Tal desempenho é reforçado pelo gráfico gerado na metodologia de GRAEDEL *et al.* (1995), onde cada índice da matriz de cada hipótese é transferido para o gráfico alvo.

Um bom produto ou processo, em seu gráfico alvo, mostra-se como uma série de pontos agrupados no centro. Além de que, *opus citatum*, esta comparação dos gráficos de alvo para modelos alternativos do mesmo produto permite comparações rápidas de responsabilidade ambiental.

Os gráficos são representados nas Figura 71 e Figura 72.

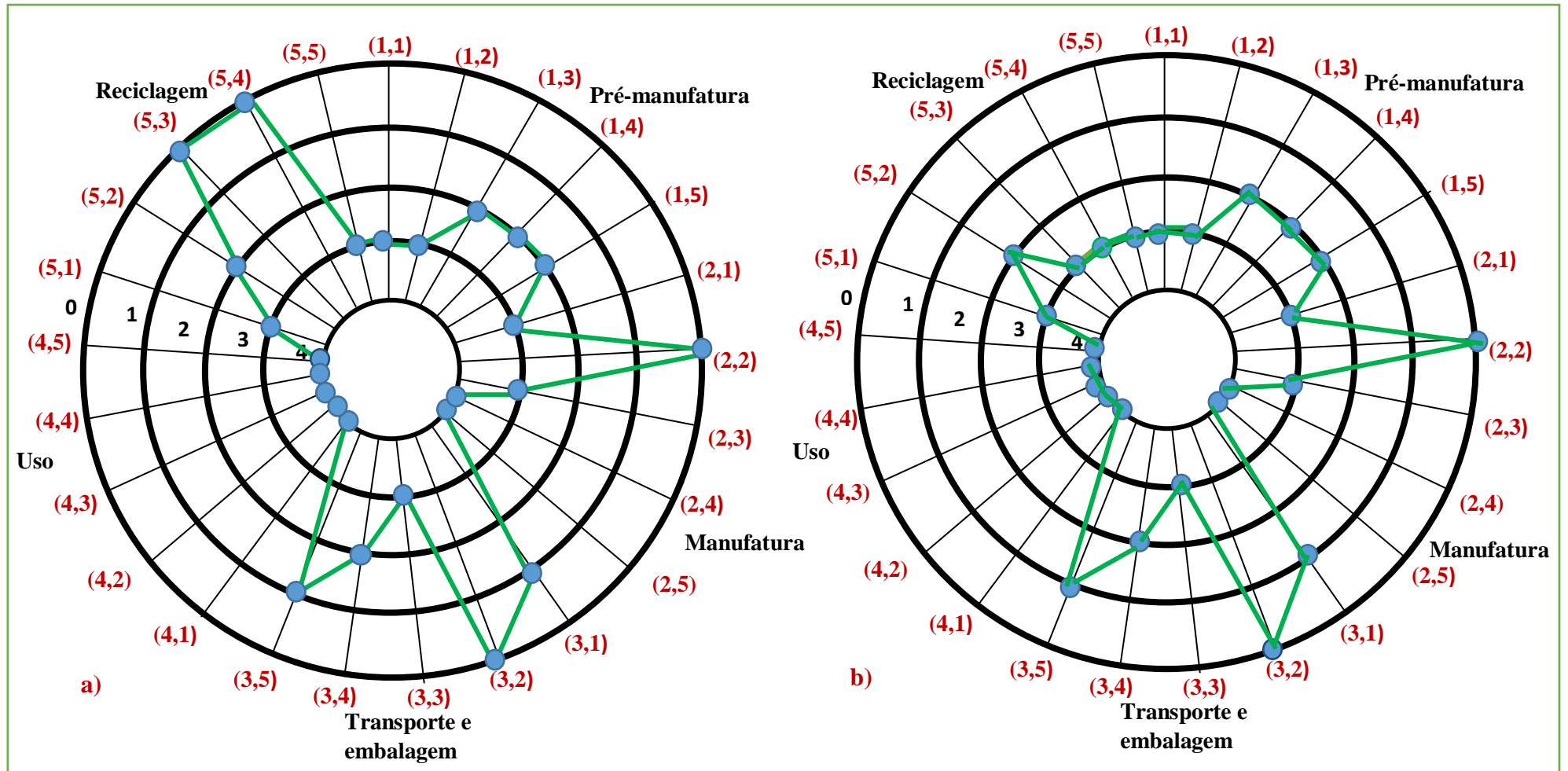


Figura 71: Gráficos alvo do PEBD + TPS

a) Gráfico alvo dos resultados da primeira hipótese – PEBD + TPS: pré-manufatura, processo de transformação de filmes soprados finos, embalagem e transporte do produto e descarte em aterro.

b) Gráfico alvo dos resultados da segunda hipótese – PEBD + TPS: pré-manufatura, processo de transformação de filmes soprados finos, embalagem e transporte do produto, reciclagem e descarte em aterro.

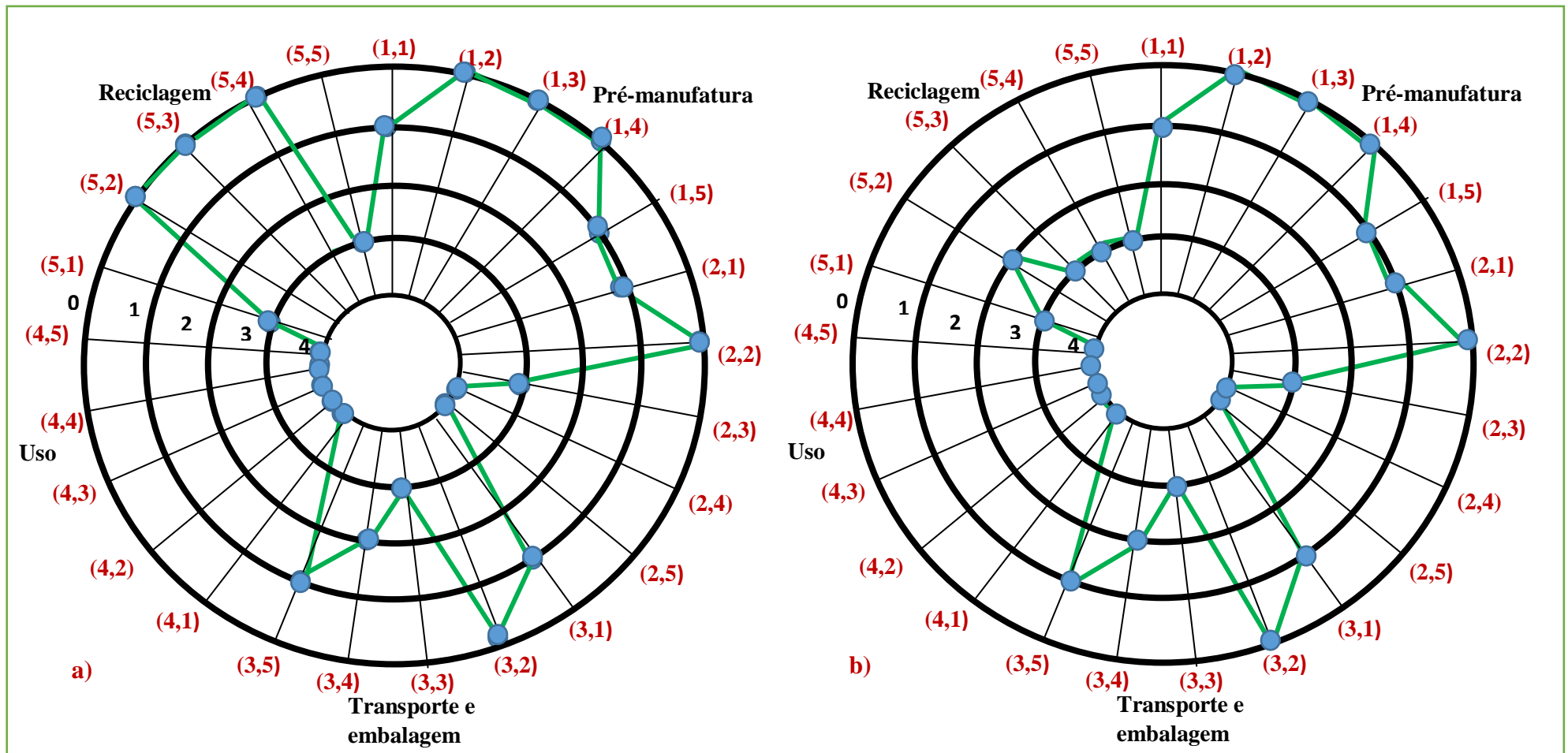


Figura 72: Gráficos alvo do PEBD

a) Gráfico alvo dos resultados da terceira hipótese – PEBD: pré-manufatura, processo de transformação de filmes soprados finos, embalagem e transporte do produto e descarte em aterro.

b) Gráfico alvo dos resultados da quarta hipótese – PEBD: pré-manufatura, processo de transformação de filmes soprados finos, embalagem e transporte do produto, reciclagem e descarte em aterro.

5.2 Caracterização das amostras

A priori, como mostra a Figura 73, é observado um escurecimento dos corpos de prova constituídos de PEBD + *TPS* com o aumento do número de extrusões diante da degradação térmica do material avaliado, sendo causada, de acordo com DA RÓZ *et al.* (2006), DA RÓZ *et al.* (2012), mesmo com a amenização da adição do plastificante, pela temperatura de fusão do amido natural, que é abaixo da sua temperatura de degradação.



Figura 73: Corpos de prova com 1, 5 e 10 ciclos de extrusão da blenda PEBD + TPS.

5.2.1 Ensaio mecânico de tração

Quanto à fratura gerada pelo ensaio mecânico, como mostrado na Figura 74, as amostras de PEBD mostram um comportamento dúctil, demonstrado pela presença de fibrilas após rompimento. Já as amostras de PEBD + *TPS* apresentam fratura com comportamento frágil, caracterizado pela pequena deformação na região da fratura.



Figura 74: Detalhe da fratura da amostra de PEBD e da amostra de PEBD + TPS.

A Tabela 44 mostra os Dados do ensaio de tração para o PEBD, para as blendas e os mesmos extrudados 5 e 10 vezes, mostra a tensão (σ) em função da deformação (ϵ) para as propriedades mecânicas e módulo de elasticidade.

Amostra		σ máx (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
PEBD	1 ciclo	$8,4 \pm 0,1$	$170,0 \pm 4,0$	$66,0 \pm 2,0$
	5 ciclos	$8,3 \pm 0,1$	$167,0 \pm 3,0$	$68,0 \pm 1,0$
	10 ciclos	$8,1 \pm 0,1$	$168,0 \pm 2,0$	$67,0 \pm 2,0$
PEBD + TPS	1 ciclo	$6,2 \pm 0,1$	$236,0 \pm 5,0$	$48,0 \pm 5,0$
	5 ciclos	$6,3 \pm 0,1$	$219,0 \pm 4,0$	$48,0 \pm 3,0$
	10 ciclos	$6,5 \pm 0,2$	$214,0 \pm 2,0$	$53,0 \pm 5,0$

Tabela 44: Dados do ensaio de tração para o PEBD, para as blendas e os mesmos extrudados 5 e 10 vezes.

As Figura 75 e Figura 76, mostram a tensão máxima é maior para as amostras de PEBD e, ao mesmo tempo, as propriedades mecânicas das amostras de PEBD (1, 5 e 10 ciclos de extrusão) não sofreram mudanças significativas em relação ao módulo de elasticidade, tensão máxima de tração e deformação na fratura entre elas diante ao aumento dos ciclos de extrusão.

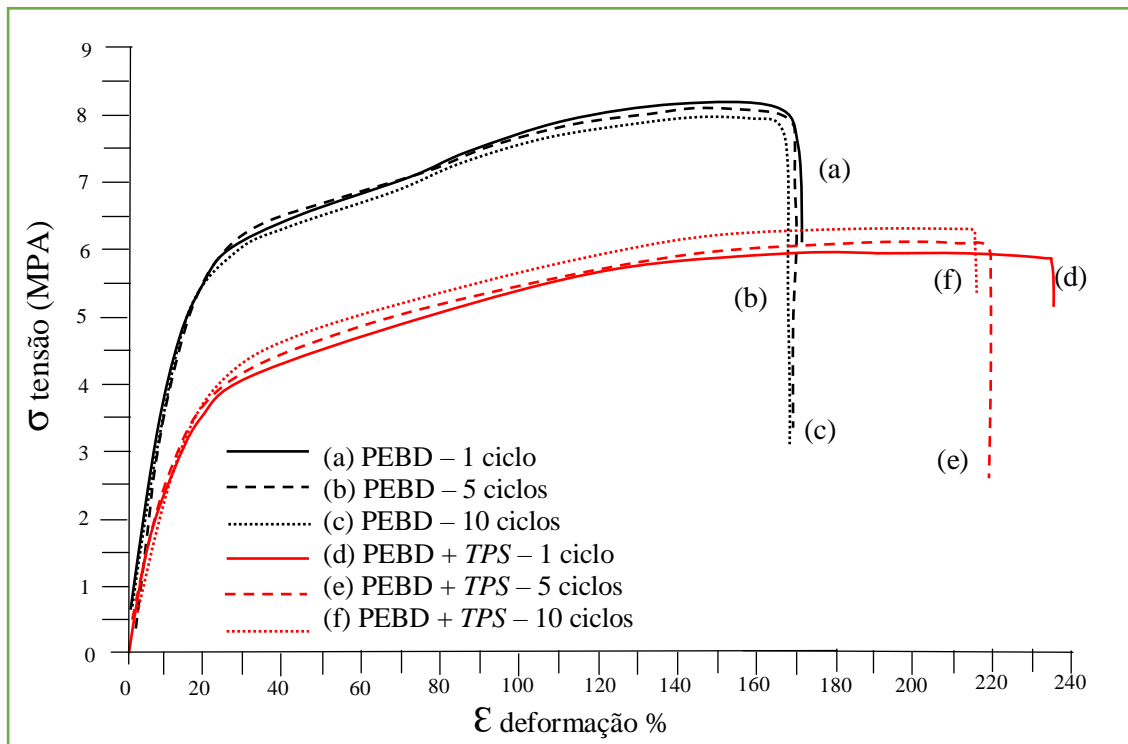


Figura 75: Gráficos de tensão x deformação das amostras ensaiadas.

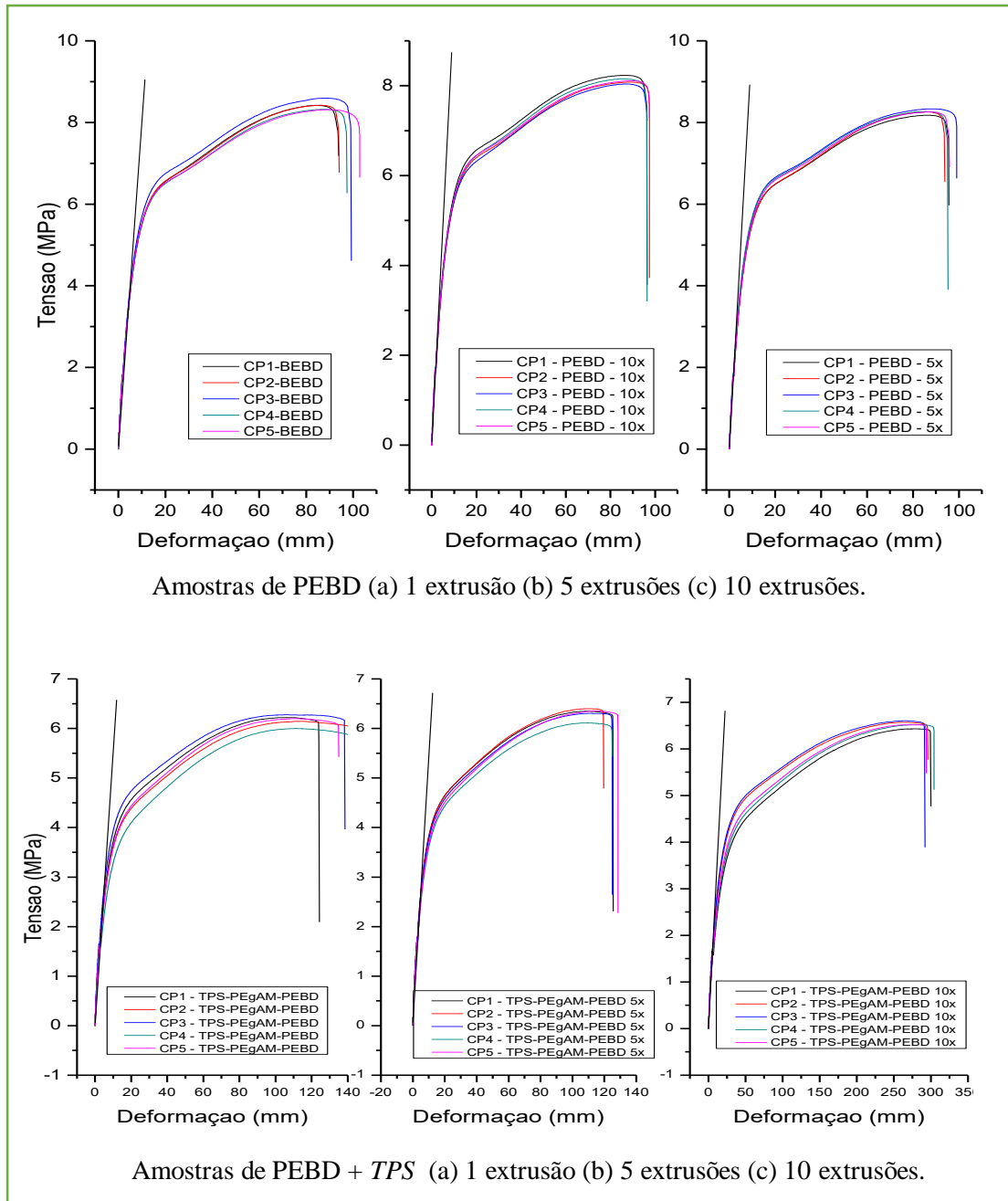


Figura 76: Gráficos de tensão x deformação das amostras ensaiadas.

No entanto, entre as amostras da blenda PEBD + TPS (1, 5 e 10 ciclos de extrusão) é diagnosticada uma perda de 7% e 9% nas deformações na fratura ao decorrer do aumento do número de ciclos de extrusões em relação a amostra padrão.

A amostra de PEBD + TPS com 10 extrusões apresentou um aumento pequeno no módulo de elasticidade e resistência mecânica, acompanhada com a diminuição na deformação na fratura. Tais mudanças nas propriedades mecânicas são devidas à degradação termo-oxidativa motivada pelo número de extrusões, principalmente no

amido termoplástico. Contudo, o aumento seria maior caso não houvesse o refinamento da microestrutura das blendas, ou seja, tendência de redução do tamanho médio das fases ricas em amido, durante a sequência de múltiplas extrusões (como será analisado nos resultados de MEV).

Sintetizando, a adição de 50% de amido termoplástico no PEBD levou a uma perda de ~25% no módulo de elasticidade e na resistência à tração, assim como um aumento de ~70% na deformação na fratura em relação ao PEBD. As várias etapas de extrusão (que simulariam processos de reciclagem) não alteraram drasticamente as propriedades mecânicas dos polímeros (PEBD e blenda).

5.2.2 Análise por MEV

As imagens obtidas por MEV (com 2.500x de ampliação) das fraturas criogênicas das amostras PEBD estão expostas na Figura 77. Nestas, pode ser observado o mesmo alinhamento preferencial durante a fratura frágil observada para o PEBD independentemente do número de ciclos de extrusões.

Já, as imagens obtidas por MEV das fraturas criogênicas das amostras das blendas PEBD + *TPS* (também com 2.500x de ampliação) são mostradas na Figura 78, onde é observado a distribuição das fases de amido termoplástico, (em formato esferoidal indicado por setas nas imagens) inseridas no PEBD. Essas imagens também diagnosticam uma redução no tamanho das fases ricas em amido ao decorrer das etapas de processamento com múltiplos ciclos de extrusão, que possibilitam uma expansão no cisalhamento dos materiais e assim um refinamento das fases.

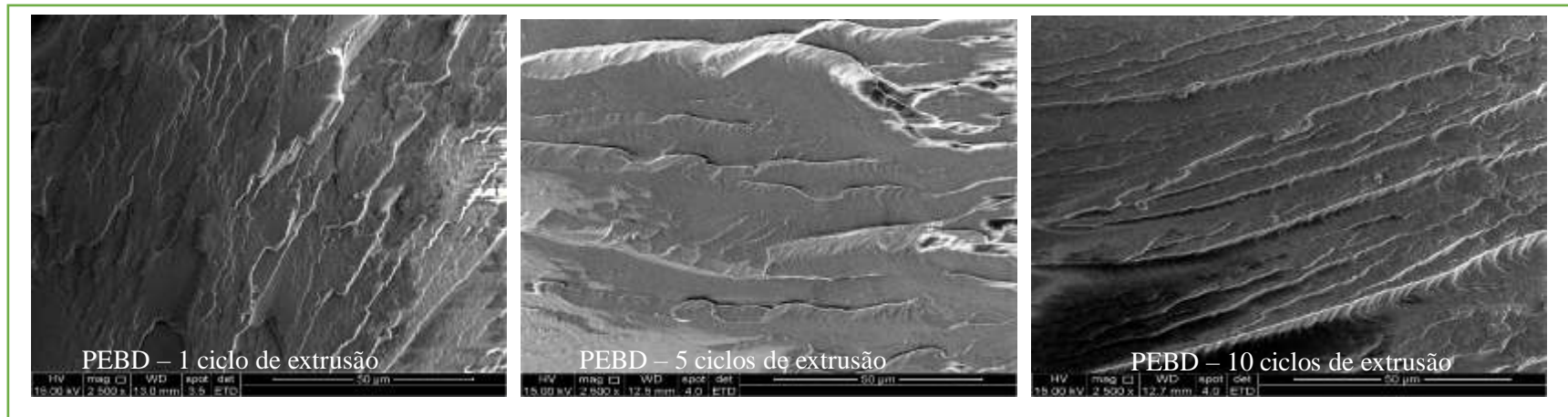


Figura 77: Micrografias obtidas por MEV das amostras de PEBD com 1, 5 e 10 ciclos de extrusão.



Figura 78: Micrografias obtidas por MEV das amostras de PEBD com 1, 5 e 10 ciclos de extrusão. As setas brancas apontam a distribuição do TPS.

5.2.3 Análise DSC – Comportamento térmico

Podem ser obtidas por meio da análise DSC as propriedades térmicas como temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), calor de fusão (ΔH) e o grau de cristalinidade (X_c), CANEVAROLLO JR (2003) e PERESIN *et al.* (2010).

O grau de cristalinidade é obtido a partir da evolução da entalpia, usando a relação de HAMMAMI *et al.* (1995), na Equação 8.

Equação 8: Equação para o cálculo do grau de cristalinidade:

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{(1 - \varphi) \times \Delta H_m} \times 100$$

Onde o ΔH_c é calor medido a partir das curvas de DSC, φ é a fração do amido termoplástico e ΔH_m é o calor de fusão de uma amostra 100% cristalina, ou seja, assumiu-se o calor de fusão de ΔH_m 289Jg^{-1} de um polietileno linear de baixa densidade, de acordo com KIM *et al.* (2003).

A Tabela 45 apresenta as temperaturas T_c , T_m , os calores de fusão (ΔH_m) e os valores calculados de cristalinidade para todas as amostras.

Amostra		T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Cristalinidade (%)
PEBD	1 ciclo	84	98	74	~26
	5 ciclos	84	98	84	~29
	10 ciclos	84	98	81	~28
PEBD + TPS	1 ciclo	85	98	56	~39
	5 ciclos	85	98	51	~35
	10 ciclos	85	98	51	~35

Tabela 45: Dados comparativos de DSC para as amostras de polietileno e as blendas durante o resfriamento e o segundo aquecimento.

A Figura 79 mostra as curvas DSC obtidas durante o resfriamento da amostra de PEBD (1, 5 e 10 ciclos) e da amostra PEBD + TPS (1, 5 e 10 ciclos). Já a Figura 80 mostra as curvas DSC obtidas durante o aquecimento.

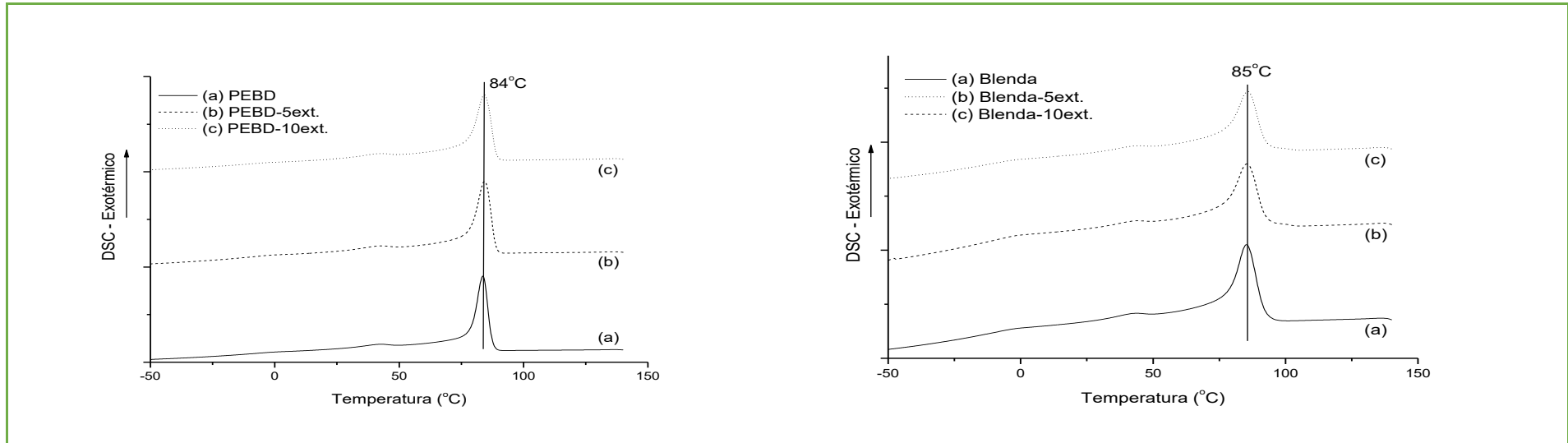


Figura 79: Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento das amostras de PEBD e de PEBD + TPS.

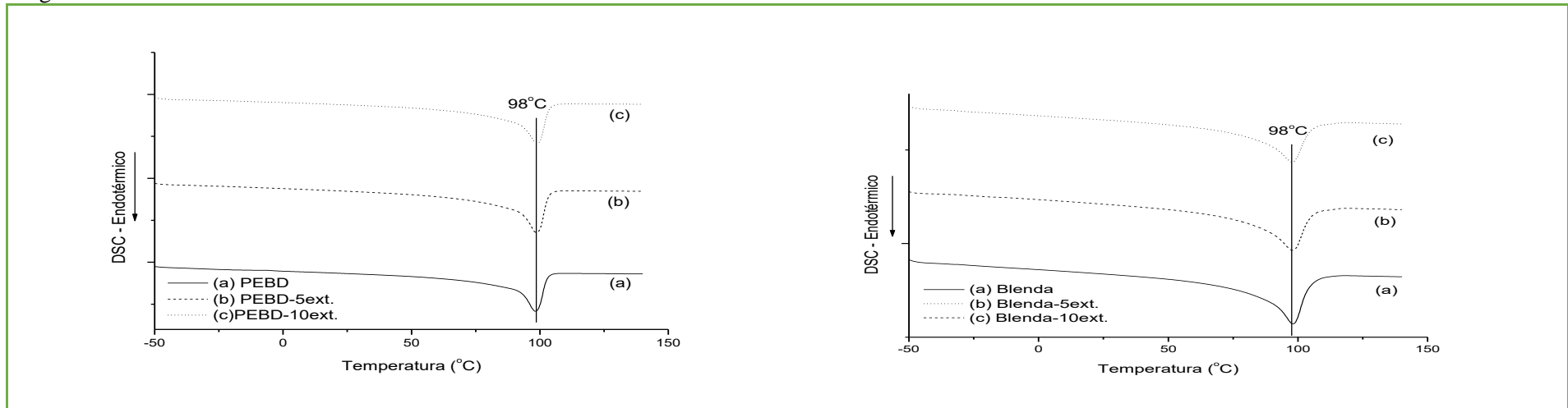


Figura 80: Curvas de DSC obtidas durante o aquecimento das amostras de PEBD e de PEBD + TPS.

Comparando-se as temperaturas de cristalização (T_c) e fusão (T_m) para todas as amostras, observou-se que não houve deslocamento destas em função dos ciclos de extrusões nem com a adição do amido termoplástico no polietileno. A variação de 1°C da T_c das amostras de polietileno em relação a T_c das blendas está dentro da margem de resolução do equipamento que é $\pm 1^\circ\text{C}$.

Avaliando-se a cristalinidade, observa-se que o calor de fusão diminuiu com a adição do amido termoplástico em relação ao polietileno puro, porém a cristalinidade é elevada devido a fração do amido termoplástico presente na blenda. O amido termoplástico não possui entalpia de fusão demonstrando ser uma estrutura totalmente amorfa. Sendo assim, a presença do amido termoplástico pode ter tido um papel como um agente de nucleação para o polietileno de baixa densidade.

5.2.4 Reometria Capilar

A influência dos vários ciclos de extrusões na viscosidade nas amostras de PEBD e PEBD + *TPS* à 150°C são refletidas na Figura 81.

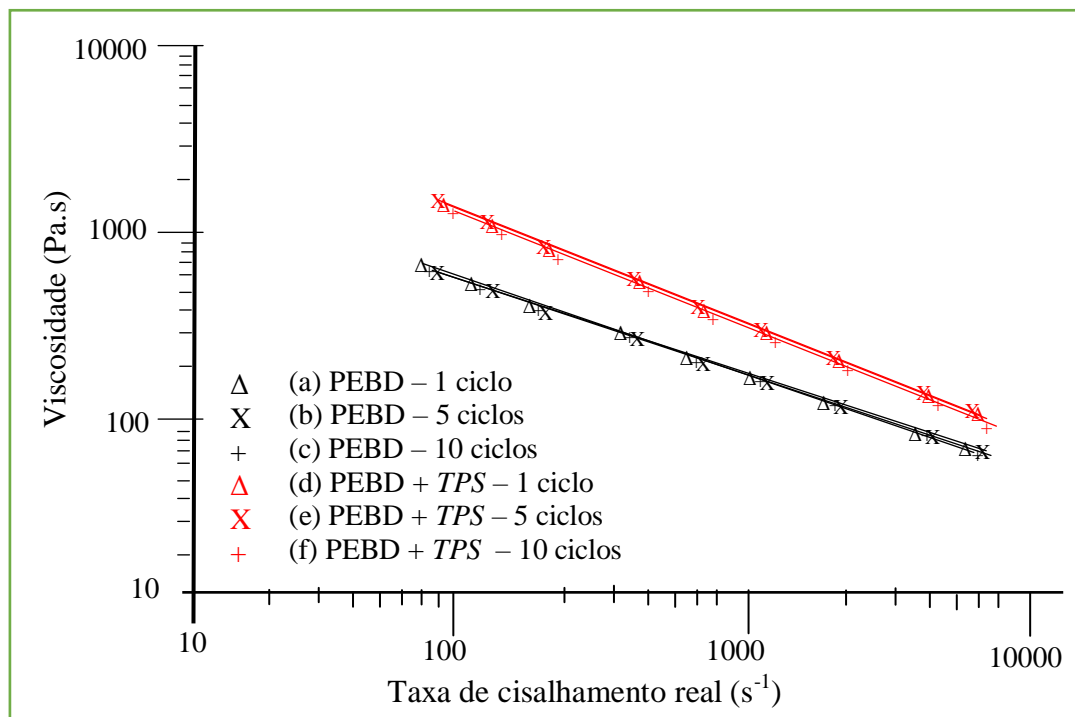


Figura 81: Gráfico da viscosidade x taxa de cisalhamento real para as amostras de PEBD e para as Blendas a 150°C .

Uma variação considerável na viscosidade quanto aos vários ciclos de extrusões não é diagnosticada para as amostras de PEBD e PEBD + *TPS* (1, 5 e 10 ciclos de extrusão).

No entanto, ao comparar o resultado das amostras de PEBD com os resultados das amostras de PEBD + *TPS*, é observado um aumento na viscosidade com a adição do amido termoplástico no PEBD. Esta variação na viscosidade atenta para a necessidade de modificação nos parâmetros de processamento, pois pode ter como consequência também uma variação nas propriedades mecânicas, mesmo sem observar uma degradação termo-oxidativa durante os vários ciclos de extrusão. Como já citado tanto no item 4.6.4 Calorimetria Exploratória diferencial - DSC, onde CANEVAROLLO JR (2003), MOTHÉ e AZEVEDO (2002), PAULOSE e RHEA (2010), POPE e JUDD (1977) e WENDLANDT (1964) explicam eventos térmicos exotérmicos, assim como também na explicação da ação termo-oxidativa das cadeias poliméricas, modificando assim tanto as propriedades químicas, quanto físicas.

A Tabela 46 apresenta para as amostras de PEBD e PEBD + *TPS*, ambas com os ciclos de 1, 5 e 10 extrusão, as constantes da Lei das Potências obtidas por reometria capilar, englobando o coeficiente de consistência do material (k), o índice da Lei das Potências (n), e a viscosidade para a taxa de cisalhamento verdadeira ($\eta = k \dot{\gamma}^{n-1}$).

De acordo com a Tabela 46, tanto as amostras de PEBD, como as amostras de PEBD + *TPS*, demonstram uma dependência com a Lei das Potências sobre a taxa de cisalhamento.

Os valores dos índices da Lei das Potências para o PEBD (0,50) e para a Blenda (0,39) foram inferiores a 1, o que implica que as amostras possuem características pseudoplásticas. Já a adição do amido termoplástico aumenta a característica de pseudoplasticidade do PEBD.

Amostra		Coeficiente de consistência (Pa.s ⁿ)	Índice da Lei das Potências	Viscosidade para taxa de cisalhamento verdadeira (Pa.s)
PEBD	1 ciclo	3935	0,504	$\eta = k \gamma^{n-1}$ $\eta = 3935 \gamma^{-0,496}$
	5 ciclos	4141	0,494	$\eta = k \gamma^{n-1}$ $\eta = 4141 \gamma^{-0,506}$
	10 ciclos	4256	0,490	$\eta = k \gamma^{n-1}$ $\eta = 4256 \gamma^{-0,510}$
PEBD + TPS	1 ciclo	14620	0,385	$\eta = k \gamma^{n-1}$ $\eta = 14620 \gamma^{-0,615}$
	5 ciclos	14227	0,391	$\eta = k \gamma^{n-1}$ $\eta = 14227 \gamma^{-0,609}$
	10 ciclos	14490	0,390	$\eta = k \gamma^{n-1}$ $\eta = 14490 \gamma^{-0,610}$

Tabela 46: Constantes da Lei das Potências obtidas por reometria capilar

5.2.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica permite tanto a separação da contribuição elástica, como da viscosa em materiais viscoelásticos, em função tanto da temperatura como do tempo. A Figura 82 expõem as das curvas do módulo de armazenamento, (E'), para PEBD (1 e 10 ciclos de extrusão), e para a blenda PEBD + TPS (1, 5 e 10 ciclos de extrusão).

Como diagnostica a Figura 82, o módulo de armazenamento varia em função do aumento da temperatura para todas as amostras. Com o aumento dos ciclos de extrusões, é observado um aumento no módulo de armazenamento para a mesma temperatura e para ambos os amostras. Para o PEBD esse aumento pode ter ocorrido devido ao aumento no grau de empacotamento (organização das moléculas) gerado pelos vários ciclos de extrusões. Já para a amostra PEBD + TPS, o efeito de empacotamento das cadeias poliméricas é menos observado, não devido à variação da cristalinidade, mas sim à variação do módulo, que é devido à modificação no tamanho das partículas do amido plastificado dentro da matriz do PEBD, como retratado no item 4.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV das imagens do MEV.

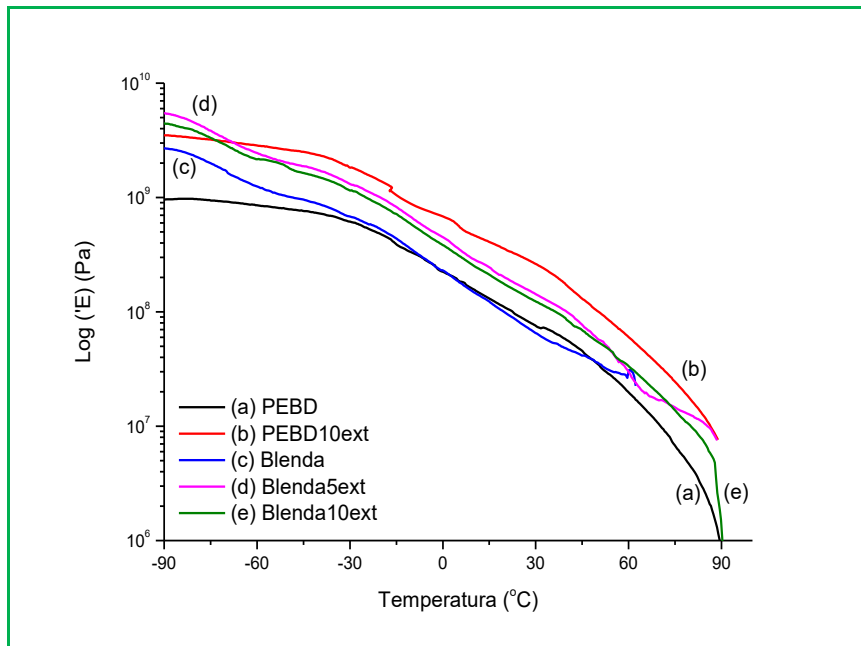


Figura 82: Gráfico DMA para as amostras de PEBD (1 e 10 ciclos de extrusão), e para a blenda PEBD + TPS (1, 5 e 10 ciclos de extrusão): módulo de armazenamento x temperatura.

A Figura 83 expõem os gráficos das curvas do fator de perda ($\tan \delta$) para PEBD (1 e 10 ciclos de extrusão), e para a blenda PEBD + TPS (1, 5 e 10 ciclos de extrusão). Vale ressaltar que $\tan \delta$ expressa a capacidade de um material em converter energia mecânica em relaxação.

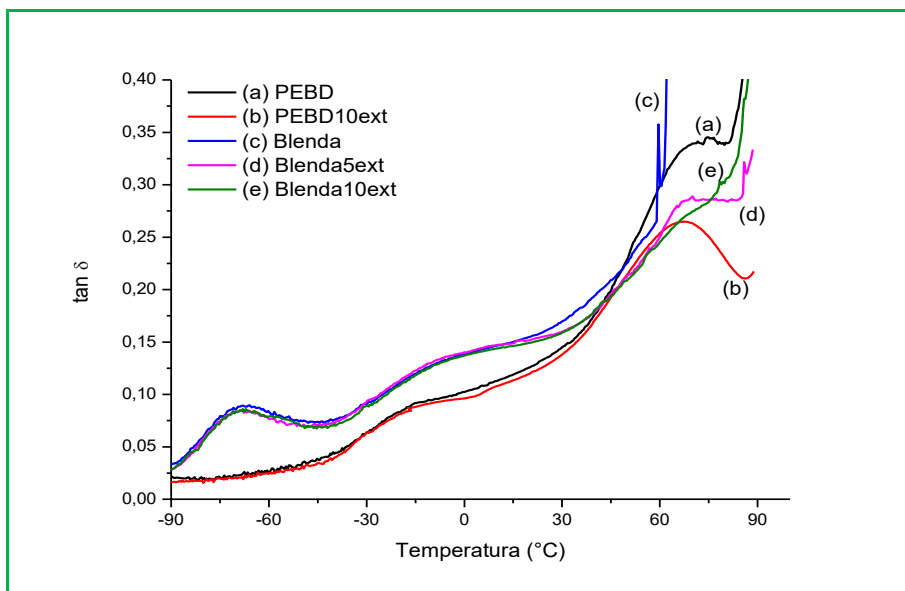


Figura 83: Gráfico DMA para as amostras de PEBD (1 e 10 ciclos de extrusão), e para a blenda PEBD + TPS (1, 5 e 10 ciclos de extrusão): tangente de perda x temperatura.

Ainda referente à Figura 83, curva de tangente de perda para o PEBD demonstra as transições α e β referentes as temperaturas próximas de 0°C e 65°C respectivamente. Não é observada modificação na transição α após vários ciclos de extrusões. Porém, a transição β foi deslocada para uma temperatura inferior em relação à amostra de um ciclo de extrusão para a blenda quando comparada ao polímero puro. Este deslocamento pode ser justificado pela variação no grau de cristalinidade medido por DSC que influencia também o módulo de armazenamento.

Para a blenda PEBD + TPS, na temperatura de -70°C observa-se uma primeira transição que é atribuída ao glicerol. Já, a temperatura próxima de -15°C é referente à T_g do amido. Tanto a primeira, quanto a segunda transição, não foram modificadas nem deslocadas com o aumento no número de ciclos de extrusões.

5.2.6 Ângulo de contato

A medida do ângulo de contato influencia a distribuição da água numa superfície, determinando assim, o molhamento da mesma. A partir desta medida, tem-se informações à respeito do grau de hidrofobia ou hidrofilia de superfícies poliméricas.

A Tabela 47 mostra os valores de ângulo de contato para o PEBD (1 e 5 ciclos de extrusão), e para a blenda PEBD + TPS (1 e 5 ciclos de extrusão).

Amostra		θ médio (graus)
PEBD	1 ciclo	90
	5 ciclos	89
PEBD + TPS	1 ciclo	91
	5 ciclos	92

Tabela 47: Valores médios dos ângulos de contato medidos para todas as amostras.

Os valores medidos, *Cf.* Tabela 47, demonstraram um desvio padrão em torno de 1° , e são muito próximos para todas as amostras, o que indica pouca variação nas características físico-químicas das superfícies, quer seja pela introdução de um novo

componente (no caso o amido de mandioca + glicerol), quer seja pela aplicação dos vários ciclos de extrusão.

Como os valores estão próximos de 90° , é possível confirmar que mesmo com a presença do amido termoplástico, que é hidrofílico, o PEBD é capaz de plastificar a blenda de maneira que não seja possível a sua exposição direta ao ambiente, permanecendo assim como uma superfície hidrofóbica. Ainda considerando a medida próxima a 90° , é possível considerar que a superfície é molhada pelo líquido

Caso o ângulo medido fosse em um dos dois extremos, muito próximo a 0° ou muito próximo a 180° , seria na sequência um caso extremo de afinidade química superfície/líquido, em que haveria espalhamento completo, ou líquido não teria qualquer interação com a superfície.

A Figura 84 mostra duas fotos demonstrando as imagens obtidas durante o processo de medida.

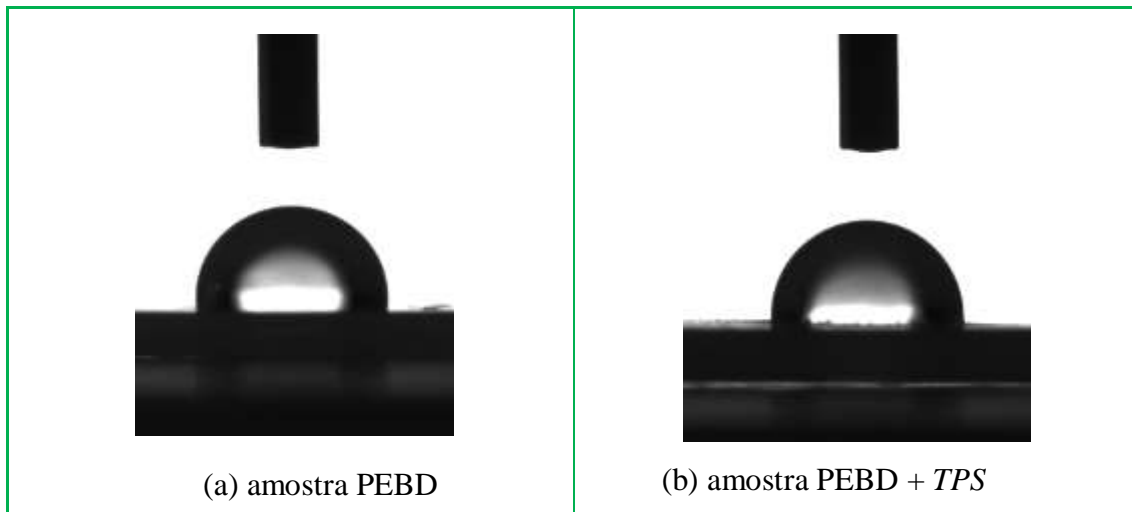


Figura 84: Imagens obtidas durante as medidas dos ângulos de contato para as amostras de PEBD e PEBD + TPS.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO

De acordo com a NBR *ISO* 14.040 (2014), a ACV não tem como resultado uma única nota ou número devido à complexidade em cada sistema é analisado em diferentes estágios do seu ciclo de vida. No entanto, através da determinação das emissões ambientais, há um diagnóstico dos impactos de cada etapa inventariada.

Mesmo sem objetivar utopicamente um produto 100% biodegradável e reciclável sem implicar na perda de características físicas essenciais ao seu uso, os resultados obtidos são motivadores, quando a blenda indica um desempenho ambiental 12% superior ao PEBD quando reciclado e aterro, e quando somente aterro, o desempenho das blendas, coincidentemente é 12% superior. Estes incentivam os estudos de filmes finos soprados em escala industrial da blenda PEBD + TPS, no caso sacolas biodegradáveis.

Contudo, o aperfeiçoamento é constante em todas as etapas. Na etapa da pré-manufatura, principalmente, devem ser observada as emissões durante a manufatura do polímero petroquímico (ainda na fase do nafta) por afetar o desempenho ambiental do PEBD, o que difere em muito do polímero verde.

Durante a manufatura, diante do baixo desempenho ambiental gerado pelo grande consumo de energia, há necessidade de mudanças tecnológicas no maquinário, principalmente para evitar falhas de produtos, manutenção constante, e pesquisas e melhorias nos tratamentos dos resíduos.

No que se refere ao transporte e descarte final, salienta-se as vias de transportes deficitárias, e a rota de disposição final, evidenciando a necessidade de reciclagem mecânica, encaminhando somente como resíduo último ao aterramento.

Tanto o PEBD quanto a blenda não revelaram mudanças significativas em relação as propriedades reológicas, mecânicas e térmicas diante dos ciclos de extrusão (até o valor de 10 ciclos que foram implementados). Porém, as blendas demonstraram uma perda de cerca de 25% no módulo de elasticidade e na resistência à tração, assim como e um aumento de ~70% na deformação na fratura em relação ao PEBD. Estes resultados

demonstram que a blenda PEBD/TPS (dentro do cenário de simulação realizado com até 10 ciclos de extrusão) apresenta elevada reciclabilidade (ou seja, ausência de mudanças significativas de comportamento frente à reciclagem) a qual é comparável a apresentada pelo PEBD.

Portanto, este trabalho mostrou, através da avaliação do ciclo de vida, que o uso e a reciclagem de blendas poliméricas contendo polímeros naturais é uma alternativa ambientalmente interessante. Ao mesmo tempo foi comprovado que estas mesmas blendas apresentam reciclabilidade semelhante à exibida pelo PEBD. Assim sendo, os resultados deste trabalho indicam que etapas de reprocessamento de blendas contendo polímeros naturais podem reduzir impactos ambientais relacionados com o uso de polímeros derivados do petróleo em aplicações como a produção e uso de sacolas plásticas, além de não comprometer significativamente o desempenho desses materiais ao longo dos ciclos de reprocessamento.

CAPÍTULO 7: SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O conjunto de resultados ajuda e estimulam novos testes, inclusive em escala industrial para aprimoramento na fabricação dos filmes finos soprados, agora denominados sacolas plásticas biodegradáveis, eficazes.

Como sugestões de novos trabalhos:

- Monitoramento da decomposição em aterros sanitários municipais no tempo real da biodegradação.
- Trabalho experimental da aplicabilidade das sacolas em um estabelecimento comercial, incluindo pesquisa com experimentais.
- Após confecção do material em escala industrial, elaboração de ACV, também com abordagem matricial para comparação.

BIBLIOGRAFIA

- ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico. SENAPLAS. Selo Nacional de Plástico de Plásticos Recicladados. São Paulo, 2014. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/site/senaplas>>. Acesso em 30/09/2014.
- ABNT- NBR- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS
- _____. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- _____. NBR 13230: Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis - Identificação e simbologia. Rio de Janeiro, 2008.
- _____. NBR ISO: 14040: Versão Corrigida:2014 Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. NBR ISO: 14044: Versão Corrigida:2014 Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Requisitos e orientações. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. NBR ISO: 14025: Rótulos e declarações ambientais - Declarações ambientais de Tipo III - Princípios e procedimentos. Rio de Janeiro, 2015.
- _____. NBR ISO/TR 14049: Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida — Exemplos ilustrativos de como aplicar a ABNT NBR ISO 14044 à definição de objetivo e escopo e à análise de inventário. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. NBR 15448-1: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis. Parte 1: Biodegradação e compostagem - Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2008.
- _____. NBR 15448-2: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis. Parte 2: Biodegradação e compostagem - Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2008.
- ABRELPE – Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos Resíduos Sólidos 2013. Disponível em:<<http://www.abrelpe.org.br/>>. Acesso em 20/11/2014.
- ACCIONELLI, C.; SACCÀ, M.L.; MENCARELLI, M.; VICARI, A.; *Application of bioplastic moving bed biofilm carriers for the removal of synthetic pollutants from wastewater. Bioresource Technology*, v.120, p.180-186, 2012. ISSN: 0960-8524.
- AGUIAR, P. Mandioca, pão do Brasil. Rio de Janeiro, RJ: Civilização Brasileira. APA, ed. 6, 181 p. 1982. ISSN: 0104-4478.
- AIB VINÇOTTE- *System Certification. Vilvoorde, Belgien, 2012*. Disponível em:<<http://www.vincotte-certification.com/en/home/>>. Acesso em: 30/09/2014.
- AIL, S. L. F.; MORTENSEN, K.; ALMDAL, K. *Environmental stress cracking resistance. Behaviour of polycarbonate in different chemicals by determination of the time-dependence*

- of stress at constant strains. Polymer Degradation and Stability*, v.82, p. 451-461. 2003. ISSN: 0141-3910.
- AKCELRUD, L. Fundamentos da Ciência dos Polímeros. Editora Monole. Barueri, São Paulo, 2007. 308p.
 - AKZONOBEL. *Information about the former ICI*. Disponível em: <<https://www.akzonobel.com>>. Acesso em 10/11/ 2014.
 - ALVES, N. M., MANO, J. F., RIBELLES GÓMES, J. L., *Analysis of the Thermal Environment Inside the Furnace of a Dynamic Mechanical Analyzer, Polymer Testing* n.22 p. 471-481, 2003. ISSN: 0142-9418
 - ALVES, N. M., MANO, J. F., *Temperature Correction of Dynamic Mechanical and Thermomechanical Analys During Heating, Cooling and Isothermal Experiments, Thermochimica Acta, Elsevier Science LTD* n.346, p.133-145, 2000 ISSN: 0040-6031.
 - ANDERSON JR J.D. *Computational Fluid Dynamics: The Basics with Applications*. McGraw-Hill, Inc., 1995. 563p.
 - ANDRADE, C. T.; SILVA, M. C.; THIRÉ, R. M. S. M; PITA, V. J. R.; CARVALHO, C. W. P. Processamento de amido de milho em câmara de mistura. *Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 24, n. n.2, p. 303-310, 2004. ISSN 0101-2061.
 - ANDRADY, A. L. *Plastic and the Environment. John Wiley e Sons, Inc.*, 2003. 762p.
 - ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Gerência-Geral Alimentos. Resolução - CNNPA nº 12, de 1978. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em 05/02/2013.
 - ARAÚJO, R. S. Manual de métodos empregados em estudos de microbiologia agrícola. EMBRAPA-SPI- Goiânia: EMBRAPA-CNPAF, Brasília, DF, 1994. 542p.
 - ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B; FELIPE, M.G.A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Revista Analítica*, n. 26, p.56-62, 2007. ISSN 1676-2444.
 - ASHWIN KUMAR, A.; KARTHICK. K; ARUMUGAM, K. P. *Properties of biodegradable polymers and degradation for sustainable development. International Journal of Chemical Engineering and Applications*, v.2, n.3, 2011. ISSN: 2010-0221.
 - ASKELAND, D. R. *The Sciency and Engineering of Materials* 3ed. University of Missouri-Rolla PWS Publishing Company. Washington, 1998. 387p.
 - ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. *About ASTM International. New York*, 2015. Disponível em:< <http://www.astm.org>>. Acesso em 01/12/2014.
 - _____ . *ASTM D638, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics Annual Book of ASTM*, New York, 2010.

- _____ . *ASTM D4703: Standard Practice for Compression Molding Thermoplastic Materials into Test Specimens, Plaques, or Sheets*. New York, 2010.
- _____ . *ASTM D5033: Standard Guide for Development of ASTM Standards Relating to Recycling and Use of Recycled Plastics*. New York, 2007.
- _____ . *ASTM D6400: Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities*. 2012.
- _____ . *ASTM D6868: Standard Specification for Labeling of End Items that Incorporate Plastics and Polymers as Coatings or Additives with Paper and Other Substrates Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities*. New York, 2011.
- AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. *Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging*. *Starch - Stärke*, v.53, n.8. p. 368-371, 2001. ISSN: 1521-379
- AVISA - Resolução – CNNPA nº 12, de 1978 D.O. de 24/07/1978. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/anvisalegis/resol/12_78.pdf. Acesso em 20/08/2013. Acesso em 12/01/2014.
- BABETO, A. S.; AGNELLI, J. A.; BETTINI, S. H. P. Avaliação de sistemas pró-degradantes na degradação termo-oxidativa do PEAD. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. vol.25, n.Supl, p.68-78, 2015. ISSN: 0104-1428.
- BAGLEY, E. B. *End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene*. *Journal of Applied Physics*, v.28, n.5, 1957, pp. 624-627. ISSN: 0021-8979.
- BALA, A.; RAUGEI, M.; BENVENISTE, G. GAZULLA, C.; PALMER, P. F. *Simplified tools for global warming potential evaluation: when “good enough” is best*. *International Journal Life Assessment*. v,15: 489-498. 2009. ISSN: 0948-3349.
- BEER, F. P.; JOHNSTON JR., E. Russell. *Resistência dos Materiais*. 5. ed. São Paulo, SP: Pearson Makron Books, 2010. 793p.
- BEKUM - *Berliner Kunststoff Machinem*. Princípios de moldagem a sopro. Bekum do Brasil Indústria e Comércio Ltda. São Paulo, 2007.
- BEUTH STANDARDS SOLUTIONS- DIN - *Published by Beuth. Berlin, Germany*. 2013. Disponível: <http://www.beuth.de/en/article/most-popular-din-standards>. Acesso em 20/09/2014.
- BIDONE, F. R. A., POVINELLI, J. *Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos*. Publicação EESC-USP. São Carlos-SP, 1999 p.109.
- BOM, R. P.; KALIN, A. F. Determinação da redução da resistência à tração em corpos de prova com *Weld Line*. *Revista Matéria*. vol.13, n.2, p.267-274.2008. ISSN 1517-7076.

- BORRUSO, A. V. *Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) Resins. Marketing Research Report: Chemical Economics Handbook*, 2007. p.15-16.
- BOSIERS, L.; ENGELMANN, S. *Thermoformed packaging made of PLA. Kunst Plast Eur.* v.93 n.12 p.21-23, 2003. ISSN 0945-0084.
- BOSIERS, L.; ENGELMANN, S.; *Thermoformed packaging made of PLA. Kunst Plast Eur.* v.93, n.12, p.21-23, 48-51, 2003. INSS: 0945-0084.
- BOTERO, M. J. V.; ALZATE, C. A. C. *Evaluación ambiental para procesos que usan residuos de la industria de los biocombustibles como materias primas. Revista EIA.* v.10 n19 p.103-110, 2013. ISSN 1794-1237.
- BOUSMINA, M. A., SHAOYUN, G., AIT-KADI, A., *A modified model predictions and experimental results of weld line strength in injection molded PS/PMMA blends. Polymer,* n.45 p.2911–2920, 2004. ISSN: 0032-3861.
- BOUSMINA, M.; AIT-KATI, A.; FAISANT, J. B. *Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. Journal of Rheology, New York,* v. 43, p. 415-433, 1999. ISSN: 01486055
- BPF- BRITISH PLASTICS FEDERATION. *Energy in plastics processing – a practical guide. London,* 1999. Disponível em: < <http://www.tangram.co.uk> >. Acesso em 10/06/2012.
- BRASKEM - Indústria Petroquímica Brasileira, Polietileno Verde. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/>>. Acesso em 25/02/2015.
- BRETAS, R. E. S.; D`ÁVILA, M. A. *Reologia de polímeros fundidos. EDUFSCAR. São Carlos,* 2002. p.1140.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P., ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. *Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. Revista Eletrônica de Materiais e Processos,* v.6, n.2 p.127-139, 2011. ISSN: 1809-8797.
- BULÉON, A. BULÉON, A. COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. *Starch granules: structure and biosynthesis. International Journal of Biological Macromolecules,* v.23, p.85-112, 1998. ISSN 0141-8130.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction.* 8ed. Wiley, New York, 2011. 315p.
- CANEVAROLLO JR., S.V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros. Artliber Editora, São Carlos - SP,* 2003. 277p.
- CANEVAROLO JR. S. *Ciências dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Artliber Editora. São Paulo,* 2002. 280p.
- CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. *Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliempaméricas. Química Nova.* 2005, vol.28, n.2, p. 255-263. ISSN 0100-4042.

- CASTILHOS JUNIOR, A. B.; LANGE, L. C.; GOMES, L. P.; PESSIN, N.; POVINELLI, J.; ZANTA, V. M. Resíduos Sólidos Urbanos: aterros sustentável para municípios de pequeno porte. Rio de Janeiro: Rima ABES, 294p., 2003. ISSN 1413-4152.
- CEMPRE. CEMPRE Ciclosoft 2014, São Paulo, 2015. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/ciclosoft_2012.php>. Acesso 16/02/2015.
- CERRI, C. E. P.; OLIVEIRA, E. C. A.; SARTORI, R. H.; GARCEZ, T. B. Compostagem. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo. Piracicaba-SP, 2008. ISSN 1677-2229. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em 05/03/1014.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. *Biodegradable polymers Progress in Polymer Science, London*, v.23, p.1273–1335, 1998. ISSN: 0079-6700.
- CHEHEBE, J. R. Análise de Ciclo de Vida de Produtos: ferramenta gerencial da ISO 14000. Qualitymark Ed., CNI. Rio de Janeiro, 1997.
- CHRISTIANSEN, K.; *SETAC- Society of Environmental Toxicology and Chemistry. Streamlined Life Cycle Assessment: A Final Report from the SETAC North America Streamlined LCA Workgroup*, 1999. ISSN 0137-5881.
- CNT- Confederação Nacional do Transporte. Boletim Estatístico, Junho de 2014. Disponível em:<<http://www.cnt.org.br/>>. Acesso em 06/09/2014.
- COELHO, H. M. G. Aproveitamento energético do lixo urbano e de resíduos industriais. FAEPE- UFLA. 1ed. Lavras-MG, 2008 102p.
- COLTRO, C.; GASPARINO, B. F.; QUEIROZ, G. C. Reciclagem de Materiais Plásticos: A Importância da Identificação Correta. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.18, n2, p.119-125, 2008. ISSN: 0104-1428.
- COLTRO, L. Avaliação do Ciclo de Vida ACV, *In: COLTRO L (org.) Avaliação do Cicio de Vida como Instrumento de Gestão*. CETEAITAL, Campinas, p.7- 14, 2007. Disponível em:< <http://acv.ibict.br>>. Acesso em 10/12/2011.
- CONRADS, H.; LOHFF, B.; RIPPERGER, T. *Carl Neuberg--Biochemie, Politik und Geschichte: Lebenswege und Werk eines fast verdrängten Forschers. Franz Steiner Verlag*, 2006. 221p.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; LUIZ C. S. M. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Instituto de Química – UERJ, *Polímeros* v.13 n.1, 2003. ISSN: 0104-1428.
- CRAWFORD, R. H. *Validation of a hybrid life-cycle inventory analysis method. Journal of Environmental Management*, v.88 n.3, p.496-506. 2008. ISSN: 0301-4797.
- CROCOLLO, F.; RICCARD, C. *Observation of the Ion-Mirror Effect during microscopy of insulating materials, Journal of Microscopy* n.229, p.39-43, 2008. ISSN: 1365-2818.

- CRUZ, J. L.; PELACANI, C. R. Fisiologia de mandioca. In: Curso Estadual sobre a cultura da mandioca em Mato Grosso do Sul, 1998, Campo Grande, MS. [Palestras...]. [Campo Grande]: EMPAER-MS, [1998]. p 1-42.
- CRUZ, S. A.; FARAH, M.; ROSÁRIO, M. Z. Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, n. 2, p. 144-151, 2008. ISSN 0104-1428
- CURRAN, M. A.; YOUNG, S. *Report to the EPA on Streamlining LCA. International Journal of Life Cycle Assessment*, v.1 n.1, p.7-60, 1996. *International Journal of Life Cycle Assessment*. ISSN: 0948-3349.
- DA RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; GANDINI, A.; CURVELO, A. A. S. *The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. Carbohydrate Polymers*, v. 63, p.417-424, 2006. ISSN: 0144-8617.
- DA RÓZ, A. L.; FERREIRA, A. M.; CARVALHO, A. J. F.; YAMAJI, F. M. *Compatible Blends of Thermoplastic Starch and Hydrolyzed Ethylene-vinyl acetate Copolymers. Carbohydrate Polymers*. v.90, p.34-40, 2012. ISSN:01448617.
- DA RÓZ, A.L.; CURVELO, A. A. S.; ZAMBON, M. D.; CARVALHO, A. J. F. *Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. Industrial Crops and Products*. v. 33, p. 152-157, 2011. ISSN: 09266690.
- DA, M. P. Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Latino Americanas. *Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas*. v.3, p.246-332, 2003. ISSN:1677-2229.
- DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. Artliber, São Paulo, 2009. 228p.
- DE, S. W. *Streamlining life cycle assessments: an emerging need for simplification. IN SETAC Europe 20th LCA Case Study Symposium*. 2014.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHANDO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras de matérias poliméricas, metálicos e semicondutores. EDIPUCRS. Porto Alegre, 2007. 60p.
- DICKS, A.; HENT, A. *An Introduction to Life Cycle Assessment. Green Chemistry Metrics*. v.3 p 81-90. 2015.
- DIN EN 1343 (2000-12) - *Packaging - Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation - Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging; German version EN 13432:2000*.
- EBNESAJJAD, S. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*. Browse books USA,, 2012. 472p.

- ECCHER, Z., P.C.; VANOLli, M.; RIZZOLO, A.; GRASSI, M.; MEIRELLES, de A.P.; SPINELLI, L.; TORRICELLII, A. *Optical properties, ethylene production and softening in mango fruits. Postharvest Biology and Technology*, v. 101, p.58-65, 2015. ISSN 0925-5214.
- EDWARDS, C.; FRY, J. M. *Evidence Life Cycle Assessment of Supermarket Carrier Bags. Environment Agency. UK*, 2011. Disponível em: www.environment-agency.gov.uk. Acesso em 20/12/2014.
- ELLINI, M. R.; FERES, R. J.F.; BUOSI, Renato. Ácaros (Acari) de seringueira (*Hevea brasiliensis* Muell. Arg., *Euphorbiaceae*) e de euforbiáceas espontâneas no interior dos cultivos . CENA/ESALQ/USP/ UNESP. vol.37, n.4, pp. 463-471. 2008. ISSN 1519-566.
- EL-SHARKAWY M. A. Características fisiológicas da tolerância da mandioca a secas prolongadas nos trópicos: implicações para o melhoramento de cultivares adaptadas a ambientes semi-áridos e sazonalmente secos. *Brazilian Journal of Plant Physiology*. vol.19, n.4, p. 257-286, 2007. ISSN 1677-0420.
- ENCYCLOPEDIA BRITANICA - *School & Library Products*. Disponível em:<<http://global.britannica.com>>. Acesso em 03/01/2015.
- ENDRES, H. J.; RATHS, A. S. *Engineering Biopolymers Markets, Manufacturing, Properties and Applications. Hanser Publishers, Munich. Hanser Publications, Cincinnati*, 2011. 675p.
- ENNES, M. W.; CHING, W. H.; RODRIGUES, C. W. Biodiesel. SEBRAE, 2014. Disponível em:< <http://201.2.114.147/bds/bds.nsf/NT00035116.pdf>>. Acesso em 25/07/2014.
- EPA- *United States Environmental Protection Agency. An Introduction to Indoor Air Quality (IAQ). Volatile Organic Compounds (VOCs)*, 2012. Disponível em:< <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>>. Acesso 28/08/2013.
- EPA- *United States Environmental Protection Agency. Life Cycle Impact categories commonly used*, 2013. Disponível em:< <http://www.epa.gov>>. Acesso 28/08/2013.
- EPE- Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional, Ministério de Minas e Energia (MME). Disponível em: <http://www.epe.gov.br/>. Acesso em 05/07/2014.
- ESMERALDO, F. A. Monitoramento dos índices de reciclagem mecânica de plástico no Brasil (IrmP), São Paulo, 2008. Palestra. PMid:18455008. Disponível em: <<http://www.plastivida.org.br> >. Acesso em 13/ 07/2012.
- FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações e características de qualidade. LTC, GEN-Grupo Editorial Nacional. Rio de Janeiro, 2012. 282p.

- FARIA, F. P.; PACHECO, E. B. A. Aplicação da Ferramenta Produção mais Limpa na Reciclagem de Plástico. In: *2nd International Workshop / Advances in Cleaner Production*. São Paulo, 2009.
- FARIA, J. M.; LIMA, E.; PINTO, J. C.; MACHADO, F. Biopolietileno Baseado no Etanol. *Polímeros - Ciência e Tecnologia*, v.19, n.2, p.E6-E6, 2009. ISSN 0104-1428.
- FARIAS, M. G.; LIMA, R. F. M. de; CARVALHO, C. W. P. de. Efeito do ângulo de contato e atividade de água em filmes de amido com polpa de fruta. In: *Simpósio Brasileiro de pós-colheita de frutas, hortaliças e flores*. 3., 2011, Nova Friburgo. Anais... Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2011.
- FARQUHAR, G. J.; ROVERS, F. A. *Gas production during refuse decomposition*. *Water, air and soil pollution*, v.2, n.4, p.483-495, 1973. ISSN:1573-2932.
- FDA- U.S. *Food and Drug Administration- U.S. Department of Health and Human Services*. USA, 2014. Disponível em: < <http://www.fda.gov/>>. Acesso 01/09/2014.
- FELICE, P. H. N.; CORNATO, R. M. S.; GAZZONI D. L.; RALISCK, R. Balanço energético das culturas de girassol e soja para produção de biodiesel. *Biomassa e Energia*, v. 2, p. 259-265, 2007. ISSN 1806-3810.
- FIALHO, J. F.; VIEIRA, E. A. Mandioca no cerrado – orientações técnicas. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Cerrados- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. EMBRAPA-Cerrados, Planaltina- DF, 2011, 201p.
- FIORDAL, F. A.; SOARES JÚNIOR, M. S.; SILVAL, F. A. SOUTOL, L. R. F.; GROSSMANNLL, M. V. E. Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, v.43, n.4, p.1-9, 2013. ISSN 1983-4063.
- FLEISCHER, G.; KUNST, H.; LICHTENVORT, K.; REBITZER, G. *A semi-quantitative method for the impact assessment of emissions within a simplified life cycle assessment*. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. v.6, n.3, p. 149-156. 2001. ISSN: 0948-3349.
- FRANKLIN ASSOCIATES, A DIVISION OF EASTER N RESEARCH GROUP, INC. *Cradle Life Cycle Inventory of nine plastic resins and four polyurethane precursors*. *The plastic division of the American Hemistry Council*. USA, 2011.
- FRENCH, D. *Starch chemistry and technology*, *Academic Science: New York*, 1984. p. 543.
- FRINGANT, C.; RINAUDO, M. F.; BARDET, M. *Preparation of mixed esters of starch or use of an external plasticizer: two different ways to change the properties of starch acetate films – Carbohydrate Polymers-*. v.35, p.97-106, 1998. ISSN: 0144-8617

- FULTON, M.; ASHER, C. J. *Zinc treatments applied to cassava (Manihot esculenta Crantz) set changes early growth and zinc of plants. Australian Journal of Experimental Agriculture*, v.37, n.7, p.825-830, 1997. ISSN: 0816-1089
- GABR, M. A.; VALERO, S. N. *Geotechnical Properties of Municipal Solid Waste. Geotechnical Testing Journal*. v.18, n.2, 1995, p.241-251, 1995. ISSN: 0149-6115.
- GARCIA, E. E. C. Plástico e Meio Ambiente: Uma visão através da Avaliação do Ciclo de Vida – ACV. In: I Ciclo de debates promovido pela coordenadoria de planejamento ambiental, Secretaria do Meio Ambiente, GESP. Plástico: usos e degradabilidade. São Paulo 2007. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>> Acesso em 16/06/2014.
- GEORGAKELLOS, D. A. *The use of streamlined LCA for the environmental assessment of plastics recycling: the case of a PVC container. University of Piraeus*, v.55, n.1, p 31-46, 2005. INSS:1105-8919
- GOMES, J. C.; LEAL E. C. Cultivo da Mandioca para a Região dos Tanuleiros Costeiros. Sistema de Produção. 2003. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em 26/08/2013.
- GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ANGELO, A. C. D. Glicerol: uma inovadora fonte de energia proveniente da produção de biodiesel. In *International Workshop Advanced in Cleaner Production. Key elements for a sustainable world: energy, water and climate change*. São Paulo, 2009.
- GOTTELAND, P.; LEMARECHAL, D.; RICHARD, P. *Analysis and Monitoring of the Stability of a Domestic Waste Landfill. Proceedings Sardinia 95, In Fifth International Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, october 1995*, p.777-787, 1995.
- GRABOWSKI, A.; SELKE, S. E. M.; AURAS, R.; PATEL, M. K.; NARAYAN, R. *Life cycle inventory data quality issues for bioplastics feedstocks. The International Journal of Life Cycle Assessment*. n.20 p.1-13, 2015. ISSN: 0948-3349.
- GRAEDEL, T. E. *Designing the Ideal Green Product: LCA/SLCA in Reverse. International Journal of Life Cycle Assessment*, n.2, p.25-31, 1997. ISSN: 0948-3349.
- GRAEDEL, T. E. *Greening the service industries. The Service Industries Journal*. v.23, n.5, p.48-64, 2003. ISSN 0264-2069.
- GRAEDEL, T. E. *Streamlined Life-Cycle Assessment*. Prentice Hall Inc. New Jersey, 1998. 310p.
- GRAEDEL, T. E. *Weighted Matrices as Product Life Cycle Assessment Tools. The International Journal of Life Cycle Assessment*, v.1 n.2 p.85–89, 1996. ISSN: 0948-3349.
- GRAEDEL, T. E.; ALLENBY, B.R.; COMRIE, P. R. *Matrix Approaches to abridged Life Cycle Assessment. Pollution Prevention. Environmental Science and Technology*. v. 29, n.3, p.134-139, 1995. ISSN: 1735-1472

- GRAEDEL, T. E.; ALLENBY, B.R.; *Industrial Ecology and the Automobile*. Prentice-Hall Inc. New Jersey, 224 p. 1998.
- GRAEDEL, T. E.; LANZANO, T.; POTT, W.; ARAUJO, R. J. *Multiscale life-cycle assessment*. Yale School of Forestry & Environmental Studies, 2005.21p. Disponível em: <www.yale.edu/environment/publications> Acesso 20/01/2012.
- GRAEDEL, T. E.; LIFSET, R. J. *Industrial Ecology's First Decade*. In: *Taking Stock of Industrial Ecology*. Springer International Publishing, p. 3-20, 2016.
- GRAEDEL, T. E.; NAKANIWA, C. *Life Cycle and Matrix Analyses for Re-refined Oil in Japan*. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, v.7 n.2 p.95–102. Japan, 2002. ISSN: 0948-3349
- GRISOLIA, M. e NAPOLEONI. *Geotechnical Characterization of Municipal Solid Waste: Choice of Design Parameters*. Proc. In *Of The Second International Congress on Environmental Geotechnics, Osaka, Japan, A..Balkema*, v.2, p. 641-646, 1996.
- GUINÉE, J.B.; GORRÉE, M.; HEIJUNGS, R.; HUPPES, G.; KLEJN, R.; KONING, A. de; OERS, L.; WEGENER SLEESWIJK, A.; SUH, S.; UDO de H. H. A.; BRUJIN, H.; DUIN, R.; HUIJBRECHTS, M. A. J.. *Handbook on life cycle assessment. Operational guide to the ISO standards. I: LCA in perspective. Iia: Guide. Iib: Operational annex. III: Scientific background*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002, 692 p.
- GUINÉE, J. B. *Handbook on life cycle assessment—operational guide to the ISO standards*. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, v.6, n.5, p. 255-255, 2001. ISSN: 0948-3349.
- GUINÉE, J. B.; GORRÉE, M.; HEIJUNGS, R.; HUPPES, G.; KLEJN R.; KONING, A.; OERS, L.; WEGENER SLEESWIJK, A.; SUH, S.; UDO de H. H. A.; BRUJIN, H.; DUIN, R.; HUIJBRECHTS, M. A. J. *Life cycle assessment, An operational guide to the ISO standards*, Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, 2001.
- GUINÉE, J. B.; HEIJUNGS, R.; HUPPES, G.; ZAMAGNI, A.; MASONI, P.; BUONAMICI, R.; EKVALL, T.; RYDBERG, T. *Life cycle assessment: past, present, and future*. *Environmental science & technology*.v.45, n.1, p.90-96, 2010. ISSN: 1735-1472
- HAMMAMI, A.; PRUIELL, J. E.; MOHROTRA; A. K. *Quiescent nonisothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylenes*. *Polymer Engineering e Science*, n.35, p.797-804, 1995. ISSN: 0032-3888.
- HAUSCHILDA, M.; JEWIETB, J.; ALTING L. *From Life Cycle Assessment to Sustainable Production: Status and Perspectives*. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, v.54, n.2, 2005, p.1–21. ISSN: 0032-3888.

- HEINZEN, F. S. M.; MATTOS, A. P. N.; CAMPOS, L. M. S.; PALADINI, E. P. Estudo da viabilidade de produtor inovador “verde” para o mercado consumidor. RGO Revista Gestão Organizacional, v.4, n.2 p.122-131. 2011. ISSN: 1983-6635.
- HERRMANN, I. T.; HAUSCHILD, M. Z.; SOHN, M. D.; MCKONE, T. E. *Confronting Uncertainty in Life Cycle Assessment Used for Decision Support. Developing and roposing a Taxonomy for LCA Studies. Journal of Industrial Ecology.* v.18, n.3, pp. 366–379, 2014. ISSN, 1088-1980.
- HIBBELER, R. C. Resistência dos materiais. 7ed.Pearson Prentice Hall, 2006. 572p.
- HICKS, L. N.; FUKAI, S.; ASHER, C. J. *Response of cassava (Manihot esculenta Crantz) to phosphorus fertilization when grown on a range of soil types. Australian Journal of Experimental Agriculture,* v. 31, n. 4, p. 557-566, 1991. ISSN:0816-1089.
- HILL, J.W.; FEIGL, D. M.; BAUM, S. J. *Chemistry and Life: An Introduction to General, Organic and Biological Chemistyr* 4 ed., Macmillan Publishing Company: New York, 1993.
- HO, M.W. *The Biogás Economy Arrives, Special Report. The Institute of Science in Society,* London, 2008.
- HOCHSCHORNER, E.; FINNVEDEN, G. *Evaluation of two simplified life cycle assessment methods. The International Journal of Life Cycle Assessment,* 8:119-128, 2003. Stockholm, Sweden, 2003. ISSN: 0948-3349
- HOWELER, R. H.; OATES, C. G.; ALLEM, A. C. *Strategic Environmental Assessment : An Assessment of the Impact of Cassava Production and Processing on the Environment and Biodiversity. Food and agriculture organization of the United Nations International Fun for Agricultural Development. Rome,* 2001. Disponível em: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/007/y2413e/y2413e00.pdf>. Acesso em 12/12/2013.
- HRISTIANSSEN, K.; BEAUFORT, A. L. SETAC-EUROPE WORKING GROUP ON SCREENING AND STREAMLINING LCA. *Simplifying LCA: just a cut? A final report from the SETAC-EUROPE LCA Screening and Streamlining Working Group. SETAC-Europe,* 1997. ISSN 0137-5881.
- HUBER R.; FELLNER, J.; DOEBERL, G.; BRUNNER, PH. *Water flows of MSW landfills an implications for long-terms emissions. Health Environments Research e Design Journal.*v.39, 885-900, 2004. ISSN 1743-4955.
- HUNEAUT, M.A.; LI, H. *Preparation and properties of extruded thermoplastic starch/polymer blends. Journal of Applied Polymer Science.* v.126, pp.96-108, 2012. ISSN 1097-4628.

- HUNT, R. G.; FRANKLIN, W. E. LCA – *How it came about – Personal reflections on the origin and the development of LCA in the USA*. *International Journal of Life Cycle Assessment* 1:4-7, 1996. ISSN: 0948-3349.
- HUR, T., LEE, J., RYU, J., KWON, E., *Simplified LCA and Matrix Methods in Identifying the Environmental Aspects of a Product System*. *Journal of Environmental Management* n.75, p. 229–237, 2005. ISSN: 0301-4797.
- HUR, T.; LEE, J.; Kim, I.; KWON, E. *Comparison of simplified LCA and matrix methods in identifying the environmental aspects of products*. In *Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing. 3rd International Symposium on Tokyo*, p.682 – 686 Japan, 2003.
- INSTRON. CEAST SmartRheo Serie de Reometría Capilar. Disponível em:< <http://www.instron.com.es/wa/product/Smart-Rheo.aspx>>. Acesso em novembro de 2014.
- INTERPLAS. *Glossary of Flexible Packaging Terms*. USA, 2014, Disponível em: <<http://www.interplas.com/help/glossary>>. Acesso em 22/08/2014.
- IONASHIRO, M. G. Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial. Giz Editorial. São Paulo, 2004. p 82 p.
- ISO- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION-
- _____.*ISO 14001: Environmental management systems - Requirements with guidance for use*. Geneva, 2015.
- _____.*ISO 14004: Environmental management systems - General guidelines on principles, systems and support techniques*. Geneva, 2004.
- _____.*ISO 19011: Guidelines for auditing management systems*. Geneva, 2011.
- _____.*ISO 14020: Environmental labels and declarations - General principles*.Geneva, 2000.
- _____.*ISO 14040: Environmental management - Life Cycle Assessment -Principles and framework*. Geneva, 2006.
- _____.*ISO 14044: Environmental management - Life Cycle Assessment - Requirements and guidelines*. Geneva, 2006.
- _____.*ISO14063: Environmental management - Environmental communication - Guidelines and examples*. Geneva, 2006.
- _____.*ISO/TR 14062: Environmental management -- Integrating environmental aspects into product design and development*, Geneva, 2002.
- _____.*ISO/TR 14047: Environmental management - Life Cycle Assessment - Illustrative examples on how to apply ISO 14044 to impact assessment situations. More details*. Geneva, 2012.

- _____.*ISO/TR 14049: Environmental management - Life Cycle Assessment - Illustrative examples on how to apply ISO 14044 to goal and scope definition and inventory analysis. Geneva, 2012.*
- _____.*ISO/TS 14071: Environmental management - Life Cycle Assessment - Critical review processes and reviewer competencies: Additional requirements and guidelines to ISO 14044:2006. Geneva, 2014.*
- JACOVELLI, S. J.; FIGUEIREDO, P. J. Avaliação de ciclo de vida simplificado aplicada à evolução de tornos. ENEGEP 2003 ABEPRO 1. XXIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção – Ouro Preto, MG, Brasil, 2003.
- JOHANNESSEN L. M. *Guidance note on recuperation of landfill gas from municipal solid waste landfills. Working Paper Series, v. 4, World Bank, USA, 1999.*
- JOHANSSON, J.; FINNVEDEN, G.; MOBERG, Å.; *Metoder för förenklade, kvalitativa livscykelanalyser av produkter och materiel. FOI Rapport 0032. Stockholm, Sweden. 2001.*
- JOLLIET, O.; MARGNI, M.; CHARLES, R.; HUMBERT, S.; PAYET, J.; REBITZER, G.; ROSENBAUM, R. *IMPACT 2002+: A New Life Cycle Impact Assessment Methodology. International Journal Life Assessment. v.8 n.6, p.324-330, 2003. ISSN: 0948-3349.*
- JUSTIA PATENTS. *Patents.* Disponível em: <<http://patents.justia.com>>. Acesso em: 05/11/2014.
- KEOLEIAN, G. A.; MENEREY, D. *Life cycle design guidance manual. National Pollution Prevention Center. University of Michigan. USA, 1993.*
- KHONGSIRI, S. *Life Cycle Assessment of Cassava Root and Cassava Starch. Master Thesis (from: the Graduate School of KU and KU library). Kansas, 2009.*
- KHOO, H.H.; TAN, R.B.H.; *Environmental impacts of conventional plastic and bio-based carrier bags. International Journal of Life Cycle Assessment, v.15, n.4, p.338-345, 2010. ISSN 0948-3349.*
- KIM, K. S.; RYU, C.M.; PARK, C.S.; SUR, G.S.; PARK, C.E. *Investigation of crystallinity effects on the surface of oxygen plasma treated low density polyethylene using X-ray photoelectron spectroscopy. Polymer. v.44, p.6287-6295, 2003. ISSN 2073-4360.*
- KLINGLMAIR, M.; SALA, S.; BRANDÃO, M. *Assessing resource depletion in LCA: a review of methods and methodological issues. The International Journal of Life Cycle Assessment. v.19, n.3, p.580-592. 2013. ISSN: 0948-3349.*
- KOFFLER, C.; KRINKE, S.; SCHEBEK, L.; BUCHGEISTER, J. *Volkswagen slimLCI: a procedure for streamlined inventory modelling within life cycle assessment of vehicles. International Journal of Vehicle Design, v. 46, n. 2, p.172–188, 2008. ISSN: 0143-3369*

- KORNDÖRFER, G H.; MELO, S. P. Fontes de fósforo (fluida ou sólida) na produtividade agrícola e industrial da cana-de-açúcar. *Ciência e Agrotecnologia*, v.33,p.92-97, 2009. ISSN 1413-7054.
- KORNDÖRFER, G. H.; ANDERSON, D. L. *Use and impact of sugaralcohol residues vinasse and filter on sugarcane production in Brazil. Sugar y azucar, Engleood Cliffs*, v.3, p.26-35,1997. ISSN 0039-4742.
- KOTIBA H., MOSAB K., FAWAZ D. *Effect of recycling on rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)/polystyrene polymer blend. Journal of Materials Science*, v 46, n 9, pp 3013-3019, 2010. ISSN: 0022-2461.
- KUMAR S.; GAIKWAD, S. A.; SHEKDAR, A. V.; KSHIRSAGAR, P. S.; SINGH, R. N. *Estimation method for national methane emission from solid waste landfills. Atmospheric Environment*, v.38 n.21, p.3481-348. 2011 ISSN 1352-2310.
- LA MANTIA, F. P.; SCAFFARO, R.; BASTIOLI, C. *Recycling of a starch-based biodegradable polymer. In: Macromolecular Symposia. Wiley-Blackwell, 111 River Street Hoboken NJ 07030-5774*, p. 133-140. USA, 2002.
- LAZZARO, P. Placas aquecidas [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <rutheprof@gmail.com> em 25/08/2014.
- LEAL JUNIOR, I. CC.; VALVA, D. C.; GUIMARAES, V. A.; TEODORO, P. Análise da matriz de transporte brasileira: consumo de energia e emissão de CO₂. *Revista UNIABEU Belford Roxo*, v.8 n.8, pp 49-64, 2015. ISSN 2179-5037.
- LEBOURG, C. *Brasamide et la féculé: une historie de amour*. Botucatu. Centro de Raízes Tropicais, UNESP, 1996, 59p.
- LIN, S. Y.; MCKEIGUE, K.; MALDARELLI, C. *Diffusion-controlled surfactant adsorption studied by pendant drop digitization. AIChE journal*, v.36, n.12, p. 1785-1795, 1990. ISSN: 1547-5905.
- LUMATECH Indústria e Comércio Ltda. Disponível em: <<http://www.lumatech.com.br/>>. Acesso 02/01/2014.
- LUO, H.; CHEN, W.; LU, H. *Tensile Behavior of a Polymer Filma at High Strain Rates. In Proceedings of the XIth International Congress and Exposition. Orlando, Florida USA*, 2008.
- MACOSSKO, C. W. *Rheology Principles, Measurements, and Applications*, New York: VCH Publishers, 1994. 549p.
- MALI S., GROSSMANN M. V. E., SHIMAZU, A. A. Efeitos plastificantes e antiplastificante do e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. *Ciências Agrárias*, v.28, n.1, p.79-88, (2007) ISSN 1981-0997.

- MALI S., GROSSMANN M. V. E., YAMASHITA F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Ciências Agrárias* v. 31, n. 1, p. 137-156, jan./mar. Londrina, 2010. ISSN 1981-0997.
- MANNHEIMER, W. A. *Microscopia dos Materiais - Uma introdução*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002. 221p.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a polímeros*. 2 ed. Edgard Blücher. São Paulo, 1999. 191p.
- MARCON, M. V.; VRIESMANN, L. C.; WOSIACKI, G.; PETKOWICZ, C. L. O.; BELESKI-CARNEIRO, E.B. *Pectins from Apple Pomace*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 1, p. 127-129, 2005. ISSN 0104-1428
- MAZZINI, A. L. D. A. *Dicionário Educativo de Termos Ambientais*. 4ed. CRQ-MG. Belo Horizonte-MG, 2006.384 p.
- MEIRON, T.S.; Marmur, A.; Saguy, I. S. *Contact Angle Measurement on Rough Surface*. *Journal of Colloid and Interface Science*. v.274, p.637-644. 2004. ISSN: 0021-9797
- MEYER, E. E.; ROSENBERG, K. J.; ISRAELACHVILI, J. *Recent progress in understanding hydrophobic interactions*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*.v.21 n.103 p.15739–15746, 2006. ISSN: 0027-8424.
- MICHAELI, W. *Tecnologia dos plásticos*. Edgar Blücher LTDA. 1.ed. São Paulo, 1995.
- MICHAUD, J. C.; FARRANT, L.; JAN, O.; KJAER, B.; BAKAS, I. *Environmental benefits of recycling, Waste e Resources Action Programme - WRAP, Oxon*, 2010. 252p.
- MIRANDA, Leonardo. *Porque ACV; fases do ACV; série ISO*. São Paulo, 2007. Disponível em:<<http://acv.ibict.br/sobre/historico.htm/>>. Acesso em 03/01/2011.
- MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F.; *Blendas Compatíveis de Amido Termoplástico e Polietileno de Baixa Densidade Compatibilizadas com Ácido Cítrico*. *Polímeros*, v. 21, n.5, p. 353-360, 2011. ISSN: 01041428.
- MOCOSKO, C. W. *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*, VCH Publishers, Inc., New Yourk, 1994. 550p.
- MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N.; MUNSON D. P.; DeWITT, D. P. *Introdução à Engenharia de Sistemas Térmicos*. 1ª edição. Editora LTC. Rio de Janeiro, 2005. 604 p.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise térmica de materiais*. IEditora, São Paulo, 2002. 300p
- MOTTIN, A. C.; Ayres, E.; CAMARA, J. J. D.; PAGNAN, C. S. *Produção e Caracterização de Compósito de Poli (hidroxibutirato) (PHB) / Nanoargila Closite® 30B Plastificado com Poli(etilenoglicol) (PEG)*. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPol, 2013, Florianópolis / SC. *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPol*. São Carlos / SP: Editora Cubo, 2013. v.1. p.1-4.

- MOURA, R. A.; BANZATO, J. M. Embalagem, unitização e contêinirização. IMAN 2.ed. São Paulo,1997. 354 p.
- MOURAD, A.L., GARCIA, E.E.C.; VILHENA, A. Avaliação do Ciclo de Vida: princípios e aplicações. CETEA/CEMPRE. Campinas, 2002, 337 p.
- MULLINS, K. A.; GRIFFIN, W. M.; MATTHEWS, H. S. *Policy Implications of Uncertainty in Modeled Life-Cycle Greenhouse Gas Emissions of Biofuel. Environment Science Technology*, v.45 n.1, p.132–138. 2011. ISSN: 1735-1472
- MUNHOZ, C. R.; ALMEIDA, C. M. V. B.; AGOSTINHO, A.; BONILLA, S. H.; GIANNETTI, B. F. *Streamlined Life Cycle Inventory of Dental Syringes Manufacturing. Journal of Environmental Accounting and Management*, v.1 n.2 p.189-201, 2013. ISSN: 2325-6192.
- NAIR, T. M.; KUMARAN, M. G.; UNNIKRIISHNAN, G.; PILLAI, V. B. *Dynamic Mechanical Analysis of Ethylene-Propylene-Diene Monomer Rubber and Styrene-Butadiene Rubber Blends. Journal of Applied Polymer Science* n.112 p.72-81, 2009. ISSN 1097-4628.
- NETO, Salvador Claro. DMA–O que é preciso saber antes de sua utilização (parte II). *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, v 2, n.1, p.55-57, 2013. ISSN 2316-9842.
- NEUMANN, A. W.; DAVID, R.; ZUO, Y. *Applied surface thermodynamics*. 2ed. CRC Press, 2012.
- NIERO, M.; DI FELICE, F.; REN, J.; MANZARDO, A.; SCIPIONI, A. *How can a life cycle inventory parametric model streamline life cycle assessment in the wooden pallet sector? The International Journal of Life Cycle Assessment*, v.19, n.4, p. 901-918, 2014. ISSN: 0948-3349.
- NINGA, S. K.; CHANGB, N. B.; HUNGA, M. C. *Comparative streamlined life cycle assessment for two types of municipal solid waste incinerator. Journal of Cleaner Production*. v.53, Pages 56–66, 2013. ISSN 0959-6526.
- NOBELPRICE. *The official web site of de Nobel Prize*. Disponível em:<<http://www.nobelprize.org/>>. 02/01/2015.
- NOLAN-ITU PTYy Ltd. - *Biodegradable Plastics-Developments and Environmental Impacts Prepared in association with ExcelPlas Austrália*, 2002.
- NOVAES, Fernando J. Avaliação de ciclo de vida do PP e sustentabilidade- Histórico e evolução- Quattor. In: I Congresso Brasileiro em Gestão do Ciclo de Vida. Curitiba, 2008.
- NWEKE, F. I. *Traditional cassava processing in Sub-Saharan Africa and research implications. In: G.J. Scott, P.I. Fergusson and J. E. Herrera (Eds.). Product Development for Root and Tuber Crops. Volume III - Africa. International Potato Center (CIP). p.147-164., Lima, Peru, 1992.*

- OROMIEHIE, A. R.; LARI, T. T.; RABIEE, A. *Physical and thermal mechanical properties of corn starch/LDPE composites. Journal of Applied Polymer Science*, v.127, n.2, p.1128-1134, 2012. ISSN 1097-4628.
- OTSUBO, A. A.; PEZARICO, C. R. Aspectos do cultivo da mandioca em Mato Grosso do Sul- Aspectos Fitotécnicos da Mandioca em Mato Grosso do Sul. Embrapa. Dourados- MS, 2002. 219p. Disponível em:<<http://ainfo.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em 12/04/2013
- PATANAVANICH, S. *Exploring the viability of probabilistic underspecification as a viable streamlining method for LCA. Thesis Massachusetts Institute of Tehcnology. Dept. of Materials Science and Engineering*. Cambridge, MA, 2011.
- PATEL, M.; BASTIOLI, C.; MARINI, L.; WÜRDINGER, E.: *Life-cycle assessment of bio-based polymers and natural fibres*. Capítulo da Enciclopédia “*Biopolymers*”, v.10, Wiley-VCH, p.409-452, 2003
- PAULOSE, J.; RHEA M. J. A. *Comparative Study on the Efficiency of Pigmented and non Pigmented Elastomeric Chains Using Differential Scanning Calorimetry. Indian Journal of Dental Advancements* v.2, n.4 (2010): 323. ISSN: 2229-5038. Disponível em:<<http://www.rep.nacd.in>>. Acesso em 12/10/2014.
- PEACOCK, A. J. *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications (Plastic Engineering)*. Hardcover, 2000. 181p.
- PELLICANO, M.; PACHEKOSKI, W., AGNELLI, J. AM. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex®. *Polímeros*, v. 19, n. 3, p. 212-217, 2009. ISSN 0104-1428.
- PENG, L.; ZHONGDONG, L.; KENNEDY, J., F. *The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. Carbohydrate Polymers, [Birmingham]*, v. 68, p.360-366, 2007. ISSN: 0144-8617.
- PEREIRA NETO, J. T. Manual de Compostagem – Processo de baixo custo. Fundo das Nações Unidas para a Infância – UNICEF. Belo Horizonte,1996.
- PEREIRA, F. S. G. *Polímeros Fundamentos Científicos e Tecnológicos*. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologiade Pernanbuco. Recife, 2009. 92p.
- PEREIRA, R. G.; BENIRSCHKE, A. Análise do processamento de polímeros utilizando reometria capilar. In: III Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Joinville, 2005.
- PERESIN, M. S.; HABIBI, Y.; ZOPPE, J. O.; PAWLAK, J. J.; ROJAS, O. J. *Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: manufacture and characterization. Biomacromolecules*, v.11, p.674–681, 2010. ISSN 1525-7797.
- PHADKE INSTRUMENTS *Digidrop Goniometer*. Mumbai, 2014. Disponível em:<<http://www.phadkeinstruments.com/gbx.html>>. Acesso em 02/12/2014.

- PIRES, A. B.; PANDOLFO, A.; MARTINS, M. S.; GOMES, A. P.; MORO P. D. Análise de viabilidade econômica de um sistema de compostagem acelerada de resíduos sólidos urbanos. In 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves-RS, 2012.
- PIRES, R. R. Aplicação da metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida: Inventário do Ciclo de Vida de embalagens plásticas no processo de moldagem a sopro por extrusão do polietileno de alta densidade (PEAD) em frações virgens e recicladas. Dissertação (mestrado) do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais e a Universidade Federal de São João Del Rei. Belo Horizonte, 2010.
- PIZZIRANI, S.; MCLAREN, S. J.; SEADON, J. K. *Is there a place for culture in life cycle sustainability assessment? The International Journal of Life Cycle Assessment*. v.19, n.6, p.1316-1330. 2014. ISSN: 0948-3349
- PLASTIVIDA -INSTITUTO SÓCIO-AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS. - Embalagens plásticas: Mitos e Fatos, 2008. Disponível em: <<http://www.plastivida.com.br>>. Acesso em 22/09/ 2014.
- PLASTIVIDA-INSTITUTO SÓCIO-AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS. Desempenho e perspectiva da reciclagem dos plásticos no Brasil, 2011. Disponível em: <<http://www.plastivida.org.br> >. Acesso em 22/09/2014.
- PLOTTEGHER, F. Desenvolvimento de compósitos poliméricos baseados em matriz biodegradável e nanozeólitas. Dissertação (mestrado) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 2010.
- POHLAND, F.G.; HARPER, S.R. *Critical review and summary of leachate and gas production from landfills. Tech. Project nE20 G01, EPA, 1985*. Disponível em:< <http://nepis.epa.gov>>. Acesso em 12/01/2015.
- POPE, M. I., JUDD, M. D.; *Differential thermal analysis, a guide to the technique and its applications. Heyden, London, 1977*.197p.
- QUEIROZ, G. C.; GARCIA, E. C. Reciclagem de sacolas plásticas de polietileno em termos de inventário de ciclo de vida. CETEA/ITAL, Campinas, 2011. Disponível em: <www.plastivida.org.br>. Acesso em 31/03/2012.
- QUEIROZ, G. C.; GARCIA, E. E. C. Políticas Públicas e Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos. CETEA/ITAL, Campinas, 2007. Disponível em: <www.plastivida.org.br >. Acesso em 31/03/2012.
- RAGHAVAN, D. Characterization of biodegradable plastics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v.34, n.1, p.41-63, 1995. ISSN: 0360-2559.

- RAMOS, L. P.; SILVA, F. R., MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual Química*, v.3 n.5 p.385-405, 2011. ISSN: 1984-6835. Disponível em: < www.uff.br/RVQ/i>. Acesso em 12/12/2013.
- RAO, N.; O'BRIEN K. *Desing data for plastics engineers*. Hanser Publishers. Munchen, Germany, 1998.
- REFRISAT. Soluções e equipamentos para controle térmico. São Paulo, 2014. Disponível em: www.refrisat.com.br. Acesso em 05/09/2014.
- RIBEIRO, T. F.; LIMA, S. C. Coleta seletiva de lixo domiciliar – Estudo de casos. *Caminhos de geografia*. Programa de pós graduação em geografia, p. 50-69, Uberlândia, 2000.
- RIVALDI, J. R.; SARROROUH, B. F.; FIORILO, R.; SILVA, S. S. Glicerol de biodiesel: estratégias biotecnológicas para aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*. Ano X, n.37, 2007. Disponível em: < <http://www.biotecnologia.com.br/> >. Acesso em 20/06/2013.
- ROMAN, E.S. Como funcionam os herbicidas - da biologia à aplicação. Gráfica e editora Berthier. Passo Fundo, 2007, 160p.
- ROSA, D. S.; PANTANO, R. Biodegradação – um ensaio com polímeros. Moara Editora. Itatiba-SP, 2003. p.59.
- ROTHMAN, T. Tudo é Relativo: e outras fábulas da ciência e tecnologia. Difel. Rio de Janeiro, 2005.
- SALLA, D. A., FURLANETO, F. P. B., CABELLO, C., KANTHACK, R. A. D. Análise energética de sistemas de produção de etanol de mandioca (*Manihot Esculenta Crantz*). *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v.14, n.4, p.444–448, 2010. ISSN 1807-1929.
- SAMPATTAGULL, S.; PALEE, S., KANTAWONGWAN, C. *Life Cycle Evaluation of Frozen Okra by Using Parameter Screening Method*. *Environment and Natural Resource Journal*, v.10, n.2, p.37-49, 2012. ISSN 1686-5456.
- SARDELLA, A. Química- Compostos orgânicos naturais. Editora Ática, São Paulo, 2002. 552p.
- SCHAEFFER, R, SZKLO, A., CASTELO BRANCO, D., CUNHA, D., COSTA, I. Cenários futuros de baixa emissão de carbono nas cadeias de produção de combustíveis fósseis (*downstream*). Banco Mundial, 2009.
- SCHALCH, V. Análise comparativa de dois aterros sanitários semelhantes e correlações dos parâmetros do processo de digestão anaeróbia. Tese (doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, USP. São Carlos, 1992.

- SHATKIN, J. A.; LARSEN, W. *Improve Environmental and Economic Performance with Streamlined Life Cycle Assessment (SLCA)*. UNE, v.13, p.15, 2016. ISBN: 978-1-4398-7142-3.
- SII Nanotechnology Inc. *EXTAR Series. Expandable SIINT Thermal Analysis & Rheology. DMS Dynamic Mechanical Spectrometer. Japan, 2012*. Disponível em: <<http://www.siint.com>> Acesso 02/11/ 2014.
- SILVA, M. S. Mandioca no cerrado - recursos genéticos e melhoramento da mandioca. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Cerrados- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Planaltina-DF, 2011. 204p.
- SILVA, W. M. Avaliação do Ciclo de Vida do glicerol oriundo da produção de biodiesel e seus processos de purificação. Dissertação (mestrado). Faculdade de Engenharia da PUC-RS. Porto Alegre, 2012. Disponível em: < <http://repositorio.pucrs.br/> >. Acesso em 20/04/2013.
- SÖRAS, A.; ERLÖV, L.; LÖFGREN, C. *Packaging and the prevention of environmental impact. Packforsk Foundation Report. Kista: Sweden, 2000*. Disponível em: < <http://www2.esb.ucp.pt>>. Acesso em 14/02/2015.
- SOROUDI, Azadeh; JAKUBOWICZ, Ignacy. *Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review*. European Polymer Journal, v. 49, n. 10, p. 2839-2858, 2013. ISSN: 0014-3057.
- SOUZA, T. A. C.; SOARES JR, M. S.; CAMPOS, M. R. H.; SOUZA, T. S. C.; BANDEIRA, L. C. *The effect of chemical treatments on the pH e microbial flora of cassava residues during storage*. Food Science and Technology, v. 33, n. 3, p. 457-462, 2013. SSN: 0022-1155
- SPELT, J. K.; NEUMANN, A. W. *Applied Surface Thermodynamics. Surfactant Science Series* v.13, 1996. 647p.
- SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. *The technology of polymer recycling*. Química Nova, v.28 n.1 p. 65-72, 2005. ISSN 0100-4042.
- SRIROTH, K.; CHOLLAKUP, R.; CHOTINEERANAT, S.; PIVACHOMKWAN, K.; OATES, C. G *Processing of cassava waste for improved biomass utilization*. Bioresource Technology, v.71, n.1, p. 63-69, 2000. ISSN: 0960-8524.
- STEPTO, R. F. T. CHEN, S.; HSU, C. *Thermoplastic Starch. Macromolecular Symposia*, v.279, p.163-168, 2009. ISSN: 1521-3900.
- STEUBING, B.; MUTEL, C.; HELLWEG, S. *Streamlining scenario analysis and optimization of key choices in value chains using a modular LCA approach. The International Journal of Life Cycle Assessment*. v.21, n.4, p.510-522, 2016. ISSN: 0948-3349.

- SUMAN, M.; SHAMBA, C. A. *Comparative study of commercially available plastic carry bag biodegradation by microorganisms isolated from hydrocarbon effluent enriched soil. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences.* v.3, n.5, pp. 318-325, 2014. ISSN: 2319-7706.
- TABONE, M. D.; CREGG, K. J.; BECKMAN, E. J.; LANDIS, A. E. *Sustainability Metrics: Life Cycle Assessment and Green Design in Polymers. Environmental Science e Technology,* v44, n.21, p. 8264-8269, 2010. ISSN: 1735-1472.
- TCHOBANOGLOUS, G.; KREITH, F. *Handbook of solid waste management. Second edition.* McGraw Hill, New York, 2002. 380p.
- TEIXEIRA, M. M., SOUZA, L. H., DIAS, G. P. E., PRAT, M. I. Desempenho e consumo específico de energia de máquinas utilizadas na fabricação de farinha de mandioca nas pequenas agroindústrias. *Revista Ciências Técnicas Agropecuárias,* v.17, n.4, p. 6-12, 2008. ISSN 1010-2760.
- TODD, J. A.; CURRAN, M. A. *Streamlined Life-Cycle Assessment: a final report from the SETAC North America Streamlined LCA Workgroup: Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) and SETAC Foundation for Environmental Education,* 1999. ISSN 0137-5881.
- TOUGH, R. - *Plastic Shopping Bags: Environmental Impacts and Policy Options, Master Thesis. Victoria University of Wellington, New Zeland,* 2007.
- UNGER, N.; BEIGL, P.; WASSERMANN, G. *General requirements for LCA software tools. Institute of Waste Management. Transactions of the 2nd Biennial Meeting of the International Environmental Modelling and Software Society (iEMSs) Osnabrück, Germany,* v.1. p.468-473, 2004. Disponível em: <<http://www.iemss.org>>. Acesso em 20/11/2011.
- VERGHESE, K. L.; HORNE, R.; CARRE, A. PIQET: *The design and development of an online 'streamlined' LCA tool for sustainable packaging design decision support. The International Journal of Life Cycle Assessment.* v.15, n.6, p.608-620, 2010. ISSN: 0948-3349.
- VON SPERLING, M. *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.* ABES v.01. Minas Gerais, 1995. 484p.
- WALL, D. K.; ZEISS, C. *Municipal Landfill Biodegradation and Settlement. Journal of Environmental Engineering,* ASCE, n.3, v.121, p.214-224, 1995. ISSN: 0733-9372.
- WANG, J.; ZHUANG, H.; LIN, P. *The environmental impact of distribution to retail channels: A case study on packaged beverages. Transportation Research Part D: Transport and Environment,* v.43, p.17-27, 2016. ISSN: 1361-9209

- WASILKOSKI, C.M.; SOUZA, G.P.; AKCELRUD, L.C. *A contribution to the Interpretation of Polymer Viscoelasticity in DMTA Testing. Polymer Bulletin*, v. 63, p.773-778, 2009. ISSN: 0170-0839.
- WEITZ, K.; TODD, J. A.; CURRAN, M. A.; MALKIN, M.J. *Streamlining life cycle assessment: consideration and a report on the state of Practice. The International Journal of Life Cycle Assessment*, V.1 n.2 p.79–84. 1996. ISSN: 0948-3349.
- WENDLANDT, W. W. *Thermal Analysis. Texas. University of Houston*, 1964. 460p.
- WILLERS, C. D.; RODRIGUES, L. B. *A critical evaluation of Brazilian life cycle assessment studies. The International Journal of Life Cycle Assessment*. v.19, n.1, p. 144-152, 2014. ISSN: 0948-3349.
- WUNDERLICH, B.; TURI, E. A. *Em Thermal Characterization of Polymer Materials*. 2ed. v.1. *Academic Press Inc.*: New York, 1997, p.305.
- YEOCHUN NCC CO, LTD. *Ethylene plant (NCC) processes*. Disponível em:< <http://eng.yncc.co.kr> >. Acesso em 30/07/2014.
- YILMAZ, F.; OJEDA, T. *Polymer Science, p. cm. INTECH, open science, open mind*. Croácia, 2013. Disponível em:< www.intechopen.com>. Acesso em 23/06/2014.
- ZAMBANINI, M. E.; BRESCIANI, L. S.; PEREIRA, R. S.; SOUZA, D. A. *Sustentabilidade e inovação: um estudo sobre o plástico verde. Revista em Agronegócios e Meio Ambiente*, v.7, n.2, p. 429-453, 2014. ISSN:1981-9951.
- ZEHEV, T.; COSTAS G. G. *Principles of polymer processing*. 2ed. *John Wiley e Sons, Inc., Hoboken, New Jersey*, 2006.
- ZHANG, S. X., *Modelling and Experimental Studies of Free Radical Polymerization Reactors, PhD Thesis, University of Wisconsin, Madison*, 1996.

DADOS BIOGRÁFICOS DA AUTORA:

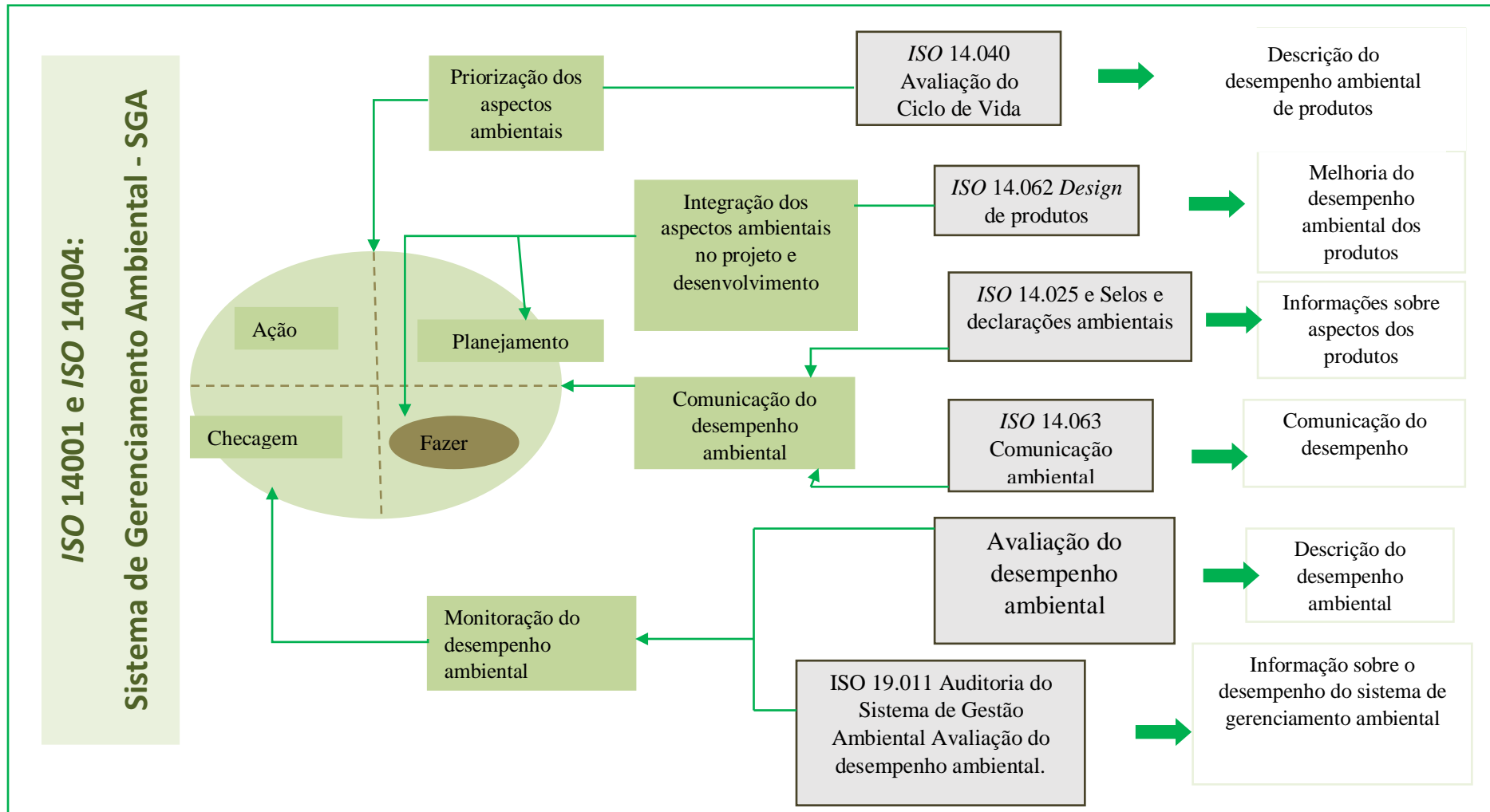
Ruthe Rebello Pires nasceu em 1º de setembro de 1974 em Montes Claros-MG, filha de Luiz Pires Filho e Vera Lafetá Rebello Pires, e casada com Luiz Rodrigo Cunha Moura.

Graduou-se em Engenharia Civil pelo Centro Universitário FUMEC em dezembro de 1999. Possui MBA em Gestão de Negócios em Engenharia pelo IBMEC em dezembro de 2001, aperfeiçoamento em Engenharia de Telecomunicações pelo IETEC em dezembro de 2001. Especializou-se em Engenharia Sanitária e Tecnologia Ambiental (concentração em Meio Ambiente) pela UFMG em setembro de 2007, e em Engenharia de Segurança do Trabalho pela FEAMIG em dezembro de 2008.

Mestre em Engenharia de Energia (concentração materiais e meio ambiente), pelo CEFET-MG em 2010.

Experiência profissional como Engenheira Civil nas áreas de Construção Civil, Ciências dos Materiais, Engenharia Sanitária, Engenharia Ambiental, e Telecom. Desde 2011 atua como docente para cursos de Engenharia Civil, Engenharia de Produção, Engenharia Mecânica, Arquitetura e Técnico em Edificações nas instituições UNIFEMM, UNA, Pitágoras, PUC-MG, IFMG Santa Luzia e FEAD.

ANEXO A



ANEXO A: Modelo ISO 14.001 e ISO 14.004 e suas relações com as demais normas da série ISO 14.000.

Fonte: adaptado de ISO (2004)

ANEXO B

1- Pré-manufatura

Escolha do material para a pré-manufatura – 1.1

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Para produtos químicos de processos desconhecidos. Metais pesados não são utilizados no processo.
4	Não há uso de material virgem.
1 a 3	Produto é projetado para minimizar a mistura de materiais. É projetado para uso de materiais reciclados.

Uso de energia na pré-manufatura – 1.2

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Uso intensivo de energia para extração, como petróleo.
4	Nenhuma energia é requerida para extração do material.
1 a 3	Produto é projetado para minimizar o uso de materiais virgens. A distância de transporte de material é minimizada. O projeto evita ou minimiza o alto uso de energia.

Resíduos sólidos da pré-manufatura – 1.3

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Geração de resíduos que poderiam ser eliminados com o uso de material virgem. Embalagens com mistura de materiais.
4	Não há resíduos sólidos para extração. Não há uso ou nenhum resíduo sólido resultante de embalagem
1 a 3	Adversidade de materiais e embalagens é limitada. O volume e peso das embalagens são minimizados em todos os níveis. O processo não gera resíduos tóxicos como metais pesados e/ou montantes de resíduos como carvão e metais.

Resíduo líquido da pré-manufatura – 1.4

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	O processo gera resíduo líquido ácido. Embalagens que contém componentes tóxicos ou produtos perigosos (cádmio, estanho e antimônio).
4	Não há resíduos líquidos.
1 a 3	Produto é projetado para minimizar resíduos líquidos. Minimiza uso de produtos tóxicos líquidos. Há reuso da embalagem e é gerado resíduo líquido da lavagem do mesmo. Os componentes requerem limpeza e envolvem uso de água.

Resíduo gasoso da pré-manufatura – 1.5

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Os materiais usados causam emissões tóxicas (devido ao cádmio, estanho e antimônio)
4	Não há resíduo gasoso.
1 a 3	O produto é projetado para minimizar a geração de grandes montantes de resíduos gasosos.

2- Manufatura

Escolha do material para manufatura – 2.1

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Produto requer grande montante de materiais que são restritos, tóxicos e/ou radioativos.
4	Materiais usados na manufatura tem um ciclo de vida fechado, com mínimo de entradas requeridas.
1 a 3	Os processos de manufatura evitam o uso de materiais restritos. Evitam ou minimizam o uso de materiais tóxicos e/ou radioativos; materiais virgens. Tem tratamento químico de materiais minimizados.

Uso de energia para manufatura – 2.2

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	O processo tem alto consumo de energia e/ou não utiliza energia alternativa.
4	Não requer ou requer mínimo de energia.
1 a 3	O produto é projetado para minimizar o uso de energia. O processo usa cogeração, troca de valor e/ou outros casos de desperdícios de energia. O processo economiza energia.

Uso de resíduo sólido da manufatura – 2.3

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	O processo gera grande quantidade de resíduos e não reusa e/ou recicla.
4	O processo minimiza a geração do resíduo e cada componente tem índice superior a 90% de reuso.
1 a 3	No processo, a geração de resíduo tem sido minimizada. É reusada a maior parte possível. Estuda a possibilidade de o resíduo ser utilizado com entrada em outros processos. Os resíduos são reciclados.

Uso de resíduo líquido da manufatura – 2.4

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Resíduo líquido tem grande volume gerado no processo e não há programa de reuso e/ou reciclagem.
4	O processo minimiza a geração do resíduo e cada componente tem índice superior a 90% de reuso e/ou reciclado
1 a 3	Se o uso de solventes e óleos são minimizados e se há estudo para processos alternativos. Estudo e/ou uso de resíduos em outros processos são implementados. O processo é projetado para maximizar a reciclagem dos resíduos.

Uso de resíduo gasoso da manufatura – 2.5

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Resíduos gasosos tem grande volume gerado no processo e não há programa de reuso e/ou reciclagem.
4	Os resíduos gerados no processo são relativamente baixos. Programas de reuso de reciclagem são utilizados.
1 a 3	Utilizam-se gases refrigerantes como HCFCs. Gerados gases não poluentes ou utilizados em outro produto. Todos os gases gerados são utilizados como entrada em outro processo.

3- Embalagem e transporte

Escolha do material na embalagem e transporte – 3.1

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Para todas as etapas do processo, os métodos de embalagem utilizam energia intensiva e outras opções não são avaliadas.
4	Para todas as etapas do processo, os métodos de embalagem utilizam pouco ou nenhum tipo de energia.
1 a 3	Procedimento de embalagem evita atividades com uso intensivo de energia. Existe um planejamento para minimizar o consumo de energia no suprimento, na distribuição e na armazenagem. Se a distância é longa, o tipo de transporte é levado em conta para minimizar a energia utilizada.

Escolha da energia na embalagem e transporte – 3.2

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Para todas as etapas do processo, os métodos de embalagem utilizam energia intensiva e outras opções não são avaliadas.
4	Para todas as etapas do processo, os métodos de embalagem utilizam pouco ou nenhum tipo de energia.
1 a 3	Procedimento de embalagem evita atividades com uso intensivo de energia. Existe um planejamento para minimizar o consumo de energia no suprimento, na distribuição e na armazenagem. Se a distância é longa, o tipo de transporte é levado em conta para minimizar a energia utilizada.

Uso de resíduos sólidos da embalagem e transporte – 3.3

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Excesso de material para embalagem, com pequena consideração para reciclagem e/ou reuso.
4	Mínimo uso de material para embalagem e/ou são totalmente reciclados, reutilizados.
1 a 3	A embalagem é projetada para facilitar a separação de materiais. O material escolhido não precisa de descarte especial. O volume e o peso do material são minimizados. Existe logística reversa para as embalagens, priorizando o reuso e reciclagem. É minimizada a diversidade de materiais nas embalagens.

Uso de resíduos líquidos da embalagem e transporte – 3.4

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	O material da embalagem contém substâncias tóxicas e/ou perigosas.
4	Pouco ou nenhum resíduo é gerado na embalagem.
1 a 3	Os produtos líquidos são reutilizados. A embalagem precisa de limpeza na operação, que requer grandes montantes de água, detergentes e óleos. Precisa de descarte especial, envolvendo grande quantidade de água, gerando resíduos líquidos.

Uso de resíduos gasosos da embalagem e transporte – 3.5

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Grande quantidade de resíduo gasoso é gerado durante a embalagem, transporte, ou armazenamento.
4	Pouco ou nenhum resíduo gasoso é gerado.
1 a 3	A embalagem contém gases pressurizados. Existe planejamento de distribuição para evitar resíduos gasosos no transporte com veículos. Na reciclagem de embalagens, caso seja energética (incineração), os materiais são selecionados para evitar a formação de gases tóxicos.

4- Uso e Consumo

Escolha do material para uso e consumo – 4.1

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	O consumo contém quantidades significativas de materiais tóxicos e/ou perigosos.
4	O uso do produto não requer descarte.
1 a 3	O uso do material tem sido minimizado. O material é escolhido para causar o mínimo de impacto ambiental, não utilizando substâncias tóxicas. A proporção de materiais utilizados é maior para produtos de origem reciclada do que para material virgem.

Uso de energia para o Uso e Consumo – 4.2

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Existe uso intensivo de energia.
4	Requer pouca ou nenhuma energia.
1 a 3	O produto é projetado para minimizar o uso de energia enquanto em uso. O produto é projetado para conservar a energia quando em uso.

Resíduo sólido para o Uso e Consumo – 4.3

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Produto gera grandes quantidade de resíduos sólidos perigosos e/ou tóxicos durante o uso.
4	Produtos não geram resíduos sólidos durante o uso.
1 a 3	O periódico descarte de materiais sólidos durante o uso é evitado ou minimizado. As emissões têm sido dissipadas, de maneira a contar baixo impacto ambiental.

Uso de resíduo líquido para Uso e Consumo – 4.4

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	O produto gera grandes quantidades de resíduos líquidos perigosos e/ou tóxicos durante o uso.
4	Produto não gera resíduos líquidos durante o uso.
1 a 3	É evitado e/ou minimizado o descarte periódico de resíduos líquidos. Alternativas para o descarte têm sido estudadas, e/ou aplicadas quando convenientes.

Resíduos gasosos para Uso e Consumo – 4.5

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	O produto gera grandes quantidades de resíduos perigosos e/ou tóxicos.
4	Produto não gera resíduo gasoso.
1 a 3	São evitadas e/ou minimizadas as emissões de resíduos gasosos como: CO ₂ , SO ₂ , VOCs, CFC. Alternativas para o descarte têm sido estudadas e/ou aplicadas quando convenientes. As emissões têm sido dissipadas de maneira a causar baixo impacto ambiental.

5- Descarte e Reciclagem

Escolha do material para descarte ou reciclagem – 5.1

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	O produto contém quantidades significantes de mercúrio, cádmios, e/ou substâncias que não são claramente identificadas.
4	As diversidades de materiais são minimizadas, facilitando a separação das mesmas e todas as partes são recicladas.
1 a 3	Os materiais são escolhidos para privilegiar a reciclagem e/ou reuso de produto. É minimizada a quantidade de materiais usados na manufatura e são de fácil separação e identificação. No caso de polímeros, estes não contêm antichamas, aditivos com: corantes, condutores, estabilizadores.

Uso de energia para descarte ou reciclagem – 5.2

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	A reciclagem utiliza energia intensiva, comparando-se a outro produto.
4	O uso de energia na reciclagem é mínimo ou nenhum.
1 a 3	O produto é projetado para minimizar o uso de energia intensiva. O produto é projetado para facilitar o reuso.

Resíduos sólidos para descarte e reciclagem – 5.3

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Produtos consistem de materiais sólidos não recicláveis.
4	Produto pode ser facilmente reciclado e/ou reusado.
1 a 3	Todas as partes plásticas levam identificação da norma <i>ISO</i> . Se o produto for plástico, acima de 80% do peso do produto é de um único material.

Resíduo líquido para o descarte e reciclagem – 5.4

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Produto contém materiais líquidos não recicláveis.
4	Produtos não usam componentes líquidos como: refrigerantes, óleos ou fluidos hidráulicos. Também não necessitam de agentes de limpeza e/ou solventes.
1 a 3	Os líquidos retidos no produto são mais recuperados do que perdidos. A recuperação gera resíduo líquido.

Uso de resíduo gasoso para o descarte e reciclagem – 5.5

Aplica-se	Para as seguintes situações
0	Produto contém ou produz gases não recicláveis, que são dissipados na atmosfera.
4	O produto não contém substâncias perdidas na evaporação e produtos voláteis não utilizados.
1 a 3	Os gases gerados são mais recuperados do que perdidos. Os reciclados e reusados não geram resíduos gasosos. As partes plásticas podem ser incineradas, sem ter a necessidade de sofisticado controle de poluentes.

