

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**POLUIÇÃO PLÁSTICA DOS OCEANOS: desafios e
oportunidades para o PET**

VITÓRIA BORTOLIN LUCCI

SÃO CARLOS - SP
2024

POLUIÇÃO PLÁSTICA DOS OCEANOS: desafios e oportunidades para o PET

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Juliano Marini

São Carlos-SP
2024



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Vitoria Bortolin Lucci

RA: 769807

TÍTULO: Poluição plástica dos oceanos: desafios e oportunidades para o PET

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Juliano Marini

CO-ORIENTADOR(A):

DATA/HORÁRIO: 05/07/2024, 16h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Juliano Marini	10,0	10,0
Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa	10,0	10,0
Média	10,0	10,0

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Juliano Marini

Documento assinado digitalmente
gov.br JULIANO MARINI
Data: 05/07/2024 17:23:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa

Documento assinado digitalmente
gov.br TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA
Data: 05/07/2024 17:29:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu falecido tio Maurício, que tanto torceu por mim durante minha época de vestibular, e tanto vibrou comigo quando fui aprovada na Universidade Federal de São Carlos.

AGRADECIMENTO

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, que fizeram de tudo para que eu chegasse até aqui, sendo meu porto-seguro ao longo desses anos, me ensinando diariamente sobre amor, força, resiliência e fé. Também agradeço imensamente à minha irmã, que foi para mim o respiro em tempos difíceis, a força para enfrentar os desafios da vida e a alegria para cada conquista que pudemos compartilhar juntas – minha pessoa nessa e em todas as outras vidas. Agradeço aos meus avós por toda a torcida, amor e encorajamento - minha felicidade é ver vocês felizes. Ademais, agradeço ao meu namorado, que se manteve ao meu lado nesse processo, me incentivando e me motivando a me tornar alguém melhor todos os dias. Agradeço às minhas amigas do colégio, que ao longo desses anos foram um alicerce em minha vida, que me trouxeram amor e segurança constantemente para que eu pudesse dar continuidade à essa trajetória. Também agradeço às amizades que construí na Universidade; cada um que cruzou meu caminho em São Carlos me tornou mais forte e contribuiu para que eu chegasse até aqui. Por fim, agradeço imensamente aos meus professores, os quais além de ensinamentos técnicos, me instruíram sobre a vida profissional e ética; foi um prazer ter conhecido cada um, e é uma felicidade imensa ter tido os senhores como mestres em minha graduação.

RESUMO

Com demanda e produção cada vez maiores, o plástico representa uma séria ameaça ao ambiente marinho, com um foco ainda maior para o PET - poli(tereftalato de etileno), que compõe, por exemplo, embalagens de comidas e bebidas e, por apresentar baixa biodegradabilidade, acumula nos oceanos e se torna uma grande fonte de poluição. Frente a esse cenário, este trabalho busca analisar as possíveis rotas de degradação dos materiais plásticos no mar, dando maior atenção às degradações sofridas pelo PET, os fatores de influência em cada reação e suas consequências. Além disso, são abordados os métodos de reciclagem utilizados atualmente para esse tipo de material, com suas respectivas vantagens e desvantagens. Por fim, são apresentadas soluções adotadas por grandes marcas, como adidas, H&M e Levi's, na utilização de poliéster reciclado. Através deste estudo, é possível notar que há diversos desafios na reciclagem de resíduos plásticos, desde o descarte incorreto dos materiais até as várias degradações sofridas que causam sua fragmentação e perda de propriedades. Porém, há rotas que viabilizam a obtenção de produtos feitos por poliéster reciclado com valor agregado, como mostram algumas atuações da organização Parley for the Oceans, que colocam em foco o desenvolvimento de produtos sustentáveis através do uso de plásticos encontrados nos oceanos. Sendo assim, apesar dos desafios econômicos e tecnológicos, a reciclagem do PET é essencial para reduzir a poluição plástica e proteger os ecossistemas marinhos, exigindo melhorias tecnológicas e gestão sustentável dos resíduos.

Palavras-chave: PET – poli(tereftalato de etileno). Poluição marinha. Degradação plástica. Reciclagem. Sustentabilidade.

ABSTRACT

With increasing demand and production, plastic poses a serious threat to the marine environment, with a particular focus on PET - poly(ethylene terephthalate), which constitutes, for example, food and beverage packaging and, due to its low biodegradability, accumulates in oceans, becoming a major source of pollution. Given this scenario, this study aims to analyze potential degradation pathways of plastic materials in the sea, with a specific focus on PET degradation, the influencing factors in each reaction, and their consequences. Additionally, the current recycling methods for such materials are discussed, along with their respective advantages and disadvantages. Finally, solutions adopted by major brands like adidas, H&M, and Levi's in utilizing recycled polyester are presented. Through this study, it becomes evident that there are significant challenges in recycling plastic waste, from improper disposal to various degradation processes leading to fragmentation and loss of properties. However, there are pathways enabling the production of value-added products from recycled polyester, as exemplified by initiatives of the organization Parley for the Oceans, emphasizing sustainable product development using plastics found in oceans. Therefore, despite economic and technological challenges, PET recycling is crucial for reducing plastic pollution and safeguarding marine ecosystems, necessitating technological improvements and sustainable waste management.

Keyword: PET- poly(ethylene terephthalate). Marine pollution. Plastic degradation. Recycling. Sustainability.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	POLUIÇÃO POR PLÁSTICOS NO MAR - UM PROBLEMA CRESCENTE	4
3	DEGRADAÇÃO DOS PLÁSTICOS NO OCEANO	8
3.1	REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS PLÁSTICOS	8
3.2	ROTAS DE DEGRADAÇÃO DOS PLÁSTICOS NO MAR	10
4	PET: O QUE É E QUAIS SEUS RISCOS PARA O AMBIENTE MARINHO	14
4.1	DEGRADAÇÕES SOFRIDAS PELO PET NO AMBIENTE MARINHO	16
4.1.1	Fotodegradação do PET	17
4.1.2	Hidrólise do PET	19
4.1.3	Termodegradação do PET	20
4.2	CONSEQUÊNCIAS DAS DEGRADAÇÕES SOFRIDAS PELO PET	21
5	ROTAS DE RECICLAGEM PARA O PET	23
5.1	RECICLAGEM MECÂNICA DO PET	24
5.2	RECICLAGEM QUÍMICA DO PET	26
6	SOLUÇÕES ATUAIS PARA OS PLÁSTICOS NO MAR	28
6.1	ATUAÇÕES DA PARLEY PARA O USO DE POLIÉSTER RECICLADO	29
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	34
	REFERÊNCIAS	35

1. INTRODUÇÃO

Cerca de 80% do lixo acumulado em terra, orlas, superfícies oceânicas e leito marinho é plástico (Barnes et al., 2009), sendo esses os principais poluentes do ambiente marinho ao redor do mundo (Law et al., 2010). Quando produtos plásticos são utilizados e descartados, pode ocorrer escoamento superficial em estradas, manejo incorreto de resíduos e falta de infraestrutura de saneamento, fatores que podem fazer com que o detrito plástico gerado chegue ao mar. Uma vez no ambiente marinho, esses fragmentos plásticos causam impactos sociais e ambientais, como poluição, entrada na cadeia alimentar e custos econômicos. Características como leveza e durabilidade, positivas para o consumir, acabam sendo grandes desafios em relação à poluição e os tornam um grande risco ambiental nos oceanos (Wabnitz & Nichols, 2010), pois por serem leves, podem boiar e serem arrastados por correntes e ondas, acumulando em certas regiões e, por serem bastante duráveis, podem permanecer na superfície oceânica por décadas ou centenas de anos, ou tempos maiores quando no fundo do mar (Barnes et al., 2009; Gregory & Andrady, 2003; Shaw & Day, 1994). Mesmo sendo bastante duráveis, resíduos plásticos no ambiente aquático podem sofrer uma série de degradações, as quais podem alterar seu aspecto visual, dureza ou resistência mecânica (De Paoli, 2008), e podem ocorrer pela exposição a raios UV ou desgastes mecânicos (ondas do mar); essas degradações causam, além de mudanças nas propriedades mecânicas, a fragmentação plástica, podendo originar micro e nanoplásticos a partir de macroplásticos (Arhant et al., 2019). Macroplásticos possuem pelo menos uma dimensão maior que 5 centímetros, sendo que grandes ameaças para a vida marinha são as redes e fios de pesca perdidos ou abandonados no mar, chamados de “ghost nets” ou “ghost fishing” (An et al., 2023; R. Skvorčinskienė et al., 2019); micro e nanoplásticos, por sua vez, possuem dimensões entre 5 milímetros e 1 micrômetro, ou menores que 1 micrômetro, respectivamente (Watt et al., 2021a), e representam um grande risco para o ecossistema marinho, dado que podem ser consumidos pelos animais que estão na base da cadeia alimentar (UNEP, 2009) e resultam em danos nas funções celulares, metabólicas e hormonais (Brun et al., 2019; Rossi et al., 2014).



Figura 01: Acúmulo de plásticos na superfície marinha (*Mar de Plástico*, n.d.)

Outros tipos de plástico que representam um grande risco para os oceanos são as embalagens de comidas e bebidas, pois são destinadas para uso único, tendo uma alta taxa de descarte. Grande parte delas é feita de PET - poli(tereftalato de etileno) (Romão, 2009), polímero de baixa biodegradabilidade que foi desenvolvido pela DuPont na década de 40 e se destacou pelas ótimas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas (Hiraga et al., 2019); como consequência, hoje assume aproximadamente 7,7% do consumo total de plásticos na Europa, com uma contribuição para o descarte mundial de plásticos anual superior a 10 milhões de toneladas (Bakir et al., 2012; Moharir & Kumar, 2019; Sang et al., 2020). Além de embalagens, o PET constitui grande parte das redes de pesca abandonadas no mar, sendo um importante fator de risco para a vida marinha (An et al., 2023), pois além de permanecerem no mar por um longo período, podem sofrer, por exemplo, foto-oxidação e serem rompidas mecanicamente, gerando microplásticos. Dado o aumento na quantidade de plásticos utilizados para embalagens de comidas e bebidas, e tendo o PET como um dos principais componentes para esse tipo de produto, é necessário aprofundar nos mecanismos de degradação deste polímero quando em contato com o ambiente marinho, e analisar possíveis soluções para diminuir seu impacto no meio ambiente.

Frente ao cenário de contaminação dos oceanos e risco da vida marinha, grandes empresas como a adidas passaram a investir em novos métodos de reciclagem, como a reciclagem química do PET. Essa prática é positiva porque traz

também o aumento no interesse em coletar resíduos plásticos do mar, já que é aumentada a viabilidade econômica para esses novos produtos. Com as práticas de *upcycling* e reciclagem sendo mais frequentes no mercado da moda atual, fica em foco a busca por um desenvolvimento sustentável para os produtos e a redução no fardo ambiental dos plásticos no oceano (Watt et al., 2021b). Isso traz bastante interesse de companhias, organizações sem fins lucrativos e instituições acadêmicas, pois fomenta o desenvolvimento de produtos com design sustentável e alta valorização (Cristobal Garcia, 2016; Ellen Macarthur Foundation, n.d.).

2. POLUIÇÃO POR PLÁSTICOS NO MAR - UM PROBLEMA CRESCENTE

Plásticos são produtos que, em geral, apresentam excelente durabilidade, resistência à corrosão e baixo custo (Xu et al., 2020), e que podem ter sua vida útil prolongada pela adição de antioxidantes e estabilizantes em sua formulação. Por serem duráveis, resistentes e possuírem outras propriedades de interesse, os plásticos têm substituído papéis e vidros na confecção de embalagens (Di Souza, 2008), de forma que seu consumo tem aumentado expressivamente, sendo o principal resíduo sólido urbano frente aos demais, como papel, papelão, vidro, resíduos orgânicos, metal e resíduos químicos. Os resíduos plásticos perdidos ou dispostos inadequadamente no meio ambiente podem sofrer degradação pelos processos de foto-oxidação e termo-oxidação induzida por luz solar, por exemplo (An et al., 2023); em ambos os casos, a fragmentação dos detritos é acelerada.

A contaminação do meio ambiente também engloba a poluição de mares e oceanos por plásticos descartados, sendo que esses são os principais poluentes marítimos ao redor do mundo (Law et al., 2010), até mesmo em áreas remotas (Cózar et al., 2014). Um dos grandes desafios relacionados à poluição por plásticos no mar é a grande durabilidade desses produtos, que podem ficar presentes por décadas ou centenas de anos na superfície oceânica (Gregory & Andrady, 2003; Shaw & Day, 1994); esse tempo é ainda maior quando os plásticos vão para o fundo do mar (Barnes et al., 2009). Além disso, os itens plásticos descartados incorretamente nos oceanos podem conter compostos orgânicos que, em contato com a água marinha, podem migrar e afetar a atividade biológica do ambiente, a qual compõe a base da cadeia alimentar (Takahashi et al., 2022). A poluição dos mares com plásticos tem sido tão descontrolada que, de acordo com a UNEP (*United Nations Environment Programme*), em 2050 o peso total de plásticos descartados no mar será maior que o de peixes (Wu et al., 2023), o que também está atrelado à alta durabilidade desse tipo de material, e gera uma grande ameaça ao ecossistema marinho.

Em uma limpeza costal internacional conduzida pela Ocean Conservancy em 2019, foi feita uma coleta de cerca de 21,52 milhões de resíduos plásticos, e os principais itens encontrados foram bitucas de cigarro, embalagens de comida, canudos, talheres plásticos, garrafas de bebidas, tampas de garrafas plásticas, sacolas de mercado, outras sacolas plásticas, tampas e copos plásticos. Como os

plásticos são muito duráveis, o volume de detritos encontrado é afetado diretamente (Watt et al., 2021b).

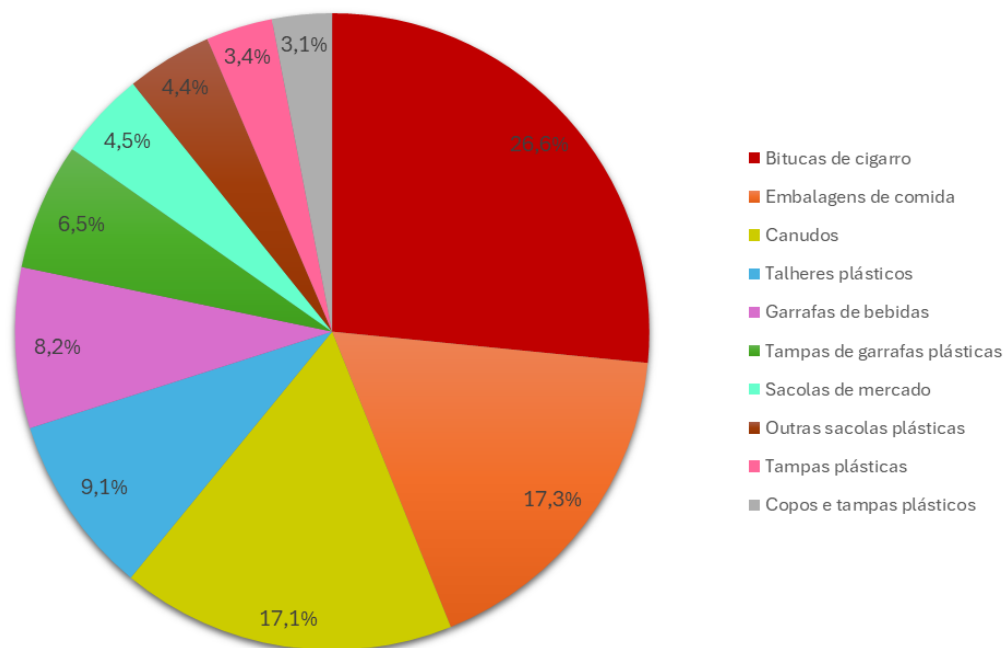


Figura 02: Dez itens mais comuns coletados em 2019 pela Ocean Conservancy, em quantidade frente ao total de 21,51 milhões (Watt et al., 2021b).

Para que cheguem até os oceanos, entre 70 e 80% dos plásticos descartados são transferidos por rios (Horton et al., 2017), mas esse transporte também pode ser por vento ou pelo descarte direto em orlas (Wayman & Niemann, 2021). Dois fatores que afetam a quantidade de plástico descartado que chega ao mar é a densidade populacional de determinada cidade ou região e a sua respectiva qualidade do sistema de gestão de resíduos sólidos (Andrady, 2017; Jambeck, 2015; van Emmerik & Schwarz, 2020). De toda forma, quando adentram as águas, os resíduos plásticos com densidade maior que a da água do mar afundam e podem acumular no solo, e os com menor densidade boiam e acumulam na superfície marinha e em orlas (Watt et al., 2021b). Em contato com a água, os detritos plásticos podem iniciar vagarosamente os processos de degradação física, química e biológica; a degradação tem chance de proporcionar a fragmentação dos artigos descartados em pedaços menores, os quais podem afundar ou boiar, de acordo com a densidade (Takahashi et al., 2022).

Os plásticos descartados que contaminam os oceanos são divididos em macro e microplásticos. Macroplásticos são resíduos com pelo menos uma dimensão maior

que 5 centímetros, que podem ser encontrados no fundo dos oceanos ou flutuando na superfície marinha, ou serem trazidos para a terra pela maré. São exemplos os resíduos de pesca comercial e de construção (Watt et al., 2021b). Resíduos de pesca são responsáveis por cerca de 10% do total da poluição plástica total nos oceanos, e quando são considerados apenas os macroplásticos, esses itens descartados assumem uma fração próxima a 70% (Rossi et al., 2014). Dentre os possíveis descartes, dois dos principais causadores da morte da vida marinha são as redes e fios de pesca perdidos ou abandonados no mar, chamados de “*ghost nets*” (Watt et al., 2021b) ou “*ghost fishing*” (An et al., 2023). Essas redes são normalmente feitas de PET (polietileno tereftalato) e nylon 6, sendo bastante duráveis e resistentes mecanicamente; como um dos principais componentes é o PET, muitas dessas redes não sofrem degradação por microrganismos presentes na água do mar. Algumas partes das redes podem sofrer foto-oxidação e formar microplásticos, contribuindo para sua acumulação no mar, mas a maioria permanece intacta por longos períodos de tempo, sendo uma ameaça aos animais e um grande problema para navegações.



Figura 03: *Ghost nets* no ecossistema marinho (Shea, n.d.)

Já microplásticos são fragmentos plásticos com dimensões podendo variar de 5 mm até 1 μm , dado que os menores que 1 μm são considerados nanoplásticos (Watt et al., 2021b). Microplásticos primários são pequenas partículas feitas para uso comercial, que não sofreram qualquer envelhecimento (Arhant et al., 2019), tendo

como principais fontes pellets, tecidos sintéticos, pneus e produtos de cuidado pessoal. Os respectivos mecanismos de perda são: perda durante transporte, reciclagem e manufatura; abrasão e estilhaço da fibra induzidos por lavagem; abrasão durante a rodagem; direto despejo durante o uso do produto (Chamas et al., 2020). Nesse último caso, há o uso de microesferas de polipropileno (PP), polietileno (PE) e poliamida (PA) como agentes esfoliadores em cosméticos, que acabam sendo despejados em sistemas hidráulicos de esgoto (Watt et al., 2021b). Cerca de $\frac{2}{3}$ dos microplásticos primários que chegam no mar são originados por tecidos sintéticos e abrasão de pneus de borracha (Chamas et al., 2020); muitas vezes, microplásticos originados de fibras sintéticas sofrem desgaste e decomposição no ambiente marinho e formam microplásticos secundários, os quais são muito mais abundantes no oceano (Andrady, 2017; Park & Kim, 2019). Microplásticos secundários, portanto, são aqueles fragmentados de forma não proposital, geralmente derivados de macroplásticos como sacolas, garrafas, cordas e tampas que passaram por envelhecimento e sofreram fragmentação em pedaços menores (Arhant et al., 2019). No mar, esses materiais sofrem desgaste e degradação pelas ondas com o tempo, e também devido à exposição ao sal marinho e raios ultravioleta (UV); as degradações por luz UV e água do mar provocam, além da fragmentação, mudanças nas propriedades mecânicas dos polímeros. Os raios UV podem iniciar a fragmentação do plástico pela fotodegradação das cadeias moleculares, o que resulta em descoloração, aumento de fragilidade e redução da massa molar média do material (M_w).

A problemática de micro e nanoplásticos é bastante grave, dado que esses fragmentos podem trazer diversos danos à biota marinha, como inflamação, stress oxidativo e ruptura da sinalização hormonal (Barboza et al., 2020; Kögel et al., 2020; Mattsson et al., 2017). Para peixes, os nanoplásticos podem atravessar a barreira entre o sangue e o cérebro, acumular em órgãos vitais e romper sinalizações metabólicas e hormonais (Brun et al., 2019). Dessa forma, é bastante importante compreender os processos de degradação que materiais plásticos podem sofrer no ambiente marinho, pois é através dessas reações que os macroplásticos se fragmentam e dão origem a micro e nanoplásticos.

3. DEGRADAÇÃO DOS PLÁSTICOS NO OCEANO

3.1 REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS PLÁSTICOS

Qualquer material plástico é passível de sofrer degradação - reação química com potencial de alterar, por exemplo, o aspecto visual, resistência elétrica, dureza ou resistência mecânica da peça polimérica em questão (De Paoli, 2008). Reações de degradação podem ser causadas por diferentes eventos, de acordo com o tipo do polímero, método de processamento e uso final do produto. Além disso, de acordo com o tipo de polímero e a reação de polimerização, a susceptibilidade à degradação pode ser maior ou menor; em relação à polimerização, se permanecerem grupos químicos ou resíduos na cadeia, esses podem atuar como ligações fracas ou absorvedores de luz, favorecendo a degradação. Caso o polímero apresente em sua cadeia ligações fracas, que são ligações de baixa energia localizadas ao longo da cadeia ou em grupos laterais, a degradação térmica será facilitada; caso haja cromóforos, será facilitada a degradação fotoquímica. Consequências do processo degradativo são a ocorrência de despolimerização, oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas.

Processos de degradação em um polímero se iniciam com rompimento de uma ligação química covalente na cadeia principal ou em cadeias laterais, gerando espécies reativas que propagam o processo; essas espécies são chamadas de radicais livres. A iniciação dessa reação pode ocorrer por calor, luz, radiações de alta energia, tensões mecânicas e ataques químicos e biológicos. Em todos os casos, deve ser fornecida energia suficiente para que haja o rompimento de uma ou mais ligações químicas (De Paoli, 2008).

Considerando o rompimento da ligação química por degradação térmica, é necessário que a ligação química mais fraca presente na cadeia polimérica tenha sua energia de ligação superada para que a reação se inicie. Para que isso ocorra, nem sempre é necessário que a temperatura atinja o padrão energético de cada polímero. Isso acontece porque, mesmo em temperatura ambiente, há uma probabilidade de haver interações construtivas entre os movimentos vibracionais das ligações C-C ao longo da cadeia; essas interações ocorrem devido ao movimento em fase dessas ligações, o que amplifica o efeito vibracional; junto à amplificação das vibrações, há a possibilidade de acúmulo de energia em uma única ligação (De Paoli, 2008). Dessa

forma, se esse acúmulo energético superar a energia de ligação, a ligação química pode romper em temperaturas inferiores à padrão.

Já para a ocorrência de degradação fotoquímica, deve haver absorção de luz na forma de excitação eletrônica para que seja absorvida energia suficiente. Em polímeros, os grupos absorvedores de luz são chamados cromóforos, que podem ser intrínsecos (presentes na cadeia da macromolécula) ou extrínsecos (contaminações ou defeitos na cadeia). Os cromóforos possuem grupamentos químicos que absorvem a luz na região do espectro solar, sendo que os mais importantes são insaturações, anéis aromáticos e carbonilas. A absorção de luz por cromóforos gera um estado excitado, e isso dá início à degradação, sendo que ao final da reação desse estado excitado com uma molécula no estado fundamental gera dois macrorradicais livres. Para que ocorra a iniciação fotoquímica, a luz irradiada no polímero deve ter uma energia correspondente à de transição do cromóforo presente na macromolécula. Através da absorção de luz, ocorrem transições eletrônicas, e é através da excitação fotofísica que ocorre dissociação e decomposição de moléculas. São os radicais livres formados que dão início às reações radicalares de degradação. O processo de fotodegradação é localizado na superfície do polímero (exceto para filmes transparentes com espessura menor que 1 mm) e, na presença de oxigênio, são formados radicais livres, provocando uma oxidação auto-catalítica. Porém, a formação de radicais livres é capaz de proporcionar por si só um processo auto-catalítico de degradação, já que na etapa de propagação da degradação são formados mais cromóforos, tendo como consequência novas reações em cadeia, que aceleram a degradação. De toda forma, para que ocorra a fotólise, a energia absorvida pela molécula deve ser maior que a energia de rompimento das ligações químicas presentes (De Paoli, 2008). Para que a absorção de luz ocorra, a diferença entre os dois níveis energéticos de excitação deve ser igual à diferença de um quantum de luz, como dita a fórmula (Krull & Thompson, 2003; Rabek, 1995):

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

A presença de contaminantes, como resíduos de catalisador ou impurezas do monômero, é comum na produção de polímeros em escala industrial; isso pode acarretar na iniciação de degradação por ataque químico. Se os contaminantes são

ativados na presença de luz, é caracterizada uma degradação fotoquímica; se a ativação do contaminante é por calor, caracteriza-se uma degradação termoquímica (De Paoli, 2008).

Uma outra reação de degradação que pode ocorrer em um polímero é chamada de *Environmental Stress-cracking* (ESC), comum quando um polímero é submetido a uma tensão mecânica e sofre degradação por um agente químico ou pelo contato com um fluido específico. No caso de contato com um fluido, a ação de degradação é simultânea, ocorrendo pela tensão aplicada e pelo contato com o fluido; isso pode acarretar em um efeito plastificante localizado (De Paoli, 2008). Assim, a degradação por ESC associa efeitos de tensão mecânica e de contato com um fluido específico.

Estando no ambiente marinho, os polímeros utilizados nos produtos plásticos são expostos à luz solar, agentes oxidantes, salinidade, umidade e *stress* físico (os plásticos que flutuam na superfície oceânica ficam sob temperaturas moderadas e expostos a radiação solar com comprimentos de onda maiores que 300 nm), fatores que, com o tempo, causam desgaste e degradação (Gewert et al., 2015), sendo que os caminhos de degradação irão depender do tipo do polímero (De Paoli, 2008). Polímeros que contêm heteroátomos na cadeia principal, por exemplo, têm mais chance de serem degradados por fotólise, hidrólise e biodegradação (Gewert et al., 2015).

3.2 ROTAS DE DEGRADAÇÃO DOS PLÁSTICOS NO MAR

Como citado, plásticos no oceano tem contato direto com potenciais degradantes; porém, os mais significativos são luz, calor e umidade, enquanto a salinidade tem uma menor importância (Wu et al., 2023). Além disso, para plásticos totalmente submersos na água do mar, a mudança de profundidade terá pouco impacto no grau de degradação do produto (Guan et al., 2023). Dessa forma, uma das reações que pode ocorrer em materiais plásticos expostos ao oceano é a fotodegradação, que provoca fragmentação e origina micro e nanoplásticos. Considerando uma circulação contínua de água, a fragmentação de resíduos plásticos gera diferentes perdas de massa anuais para diferentes polímeros: PE, PP e poliestireno (PS) perdem cerca de 1% ao ano, enquanto PET e poliuretano (PU) perdem entre 3 e 5% de massa anualmente (Gerritse et al., 2020). A degradação

sofrida por plásticos no ambiente marinho, portanto, resulta na formação de nanoplásticos, com diâmetro inferior a 1 μm (Wayman & Niemann, 2021), e tem como consequência a alteração de propriedades do item plástico, como a perda de integridade estrutural, performance mecânica e estabilidade térmica. Para além de nanoplásticos, a degradação polimérica pode originar fragmentos de baixa massa molar, como monômeros e oligômeros (Gewert et al., 2015). Além disso, durante a degradação, aditivos que constituem os plásticos comerciais para aprimorar a estabilização polimérica e aumentar a resistência contra a degradação podem exsudar do produto e entrar no ambiente marinho, dado que não possuem ligações covalentes com o polímero; dessa forma, além do risco imposto por micro e nanoplásticos à vida marinha, os aditivos também apresentam potencial dano ao ambiente, dado que podem degradar e resultar em novos poluentes ambientais.

A degradação de materiais poliméricos no ambiente marinho pode ser biótica ou abiótica (Watt et al., 2021b), sendo que a abiótica deve preceder a biodegradação e pode ser iniciada termicamente, hidroliticamente, pela presença de ácidos ou pela incidência de luz UV, por exemplo (Chamas et al., 2020; Gewert et al., 2018; Min et al., 2020). A temperatura da água e a espessura da amostra podem acelerar ou diminuir a degradação, sendo que nos casos em que a temperatura de transição vítrea (T_g) é menor que a temperatura do oceano, a degradação ocorre mais rapidamente (Min et al., 2020). De toda forma, as taxas de degradação no ambiente marinho são menores quando comparadas ao ambiente terrestre, principalmente por conta da menor temperatura encontrada na água do mar (Chamas et al., 2020). Além disso, os mecanismos de degradação no ambiente são classificados como físicos, que alteram a estrutura do *bulk* (como trincas, fragilização e floculação), e químicos, que causam mudanças em nível molecular (como quebra de ligações químicas, oxidação de cadeias poliméricas), gerando novas moléculas com menores comprimentos.

Para polímeros semicristalinos degradados, quando a redução na massa molar ultrapassa um valor crítico devido à cisão de cadeia, ocorre uma transição do comportamento dúctil para o comportamento frágil, afetando diretamente as propriedades mecânicas (Arhant et al., 2019). A degradação por envelhecimento em polímeros semicristalinos também provoca redução na massa molar, o que evidencia a ocorrência de cisão de cadeia conforme o plástico envelhece. Outro resultado possível do envelhecimento é o aumento no grau de cristalinidade do polímero,

quando exposto a temperaturas maiores que a de transição vítrea, devido à cisão de cadeias na fase amorfa do polímero, que aumenta a mobilidade das macromoléculas e oferece possibilidades para a formação de cristalitos; esse é um processo que depende da mobilidade macromolecular. Dessa forma, se uma amostra apresenta aumento de cristalinidade após exposição à luz UV, esse resultado será uma indicação de a foto-oxidação ocorreu em regiões amorfas, dado que a difusão e a solubilidade de oxigênio nessa fase são maiores que na região cristalina (An et al., 2023). Outros efeitos da degradação podem ser craqueamento, erosão e fissuramento superficial, mudança de cor (Ellen Macarthur Foundation, n.d.) e abrasão e, junto a isso, ocorre a quebra do plástico em tamanhos menores que, como citado anteriormente, podem atingir a dimensão de nanoplásticos ($< 1 \mu\text{m}$) (Min et al., 2020). Fissuras superficiais tornam o interior do material plástico disponível para degradações subsequentes, fragilizando e desintegrando o produto.

No caso de redes de pesca (como o caso de *ghost fishing* ou *ghost nets*), a principal reação de degradação é a foto-oxidação, que provoca deterioração das propriedades mecânicas (An et al., 2023); redes feitas de PET, em comparação com as feitas de nylon 6 e nylon 4, são mais suscetíveis a esse tipo de degradação. Com o impacto nas propriedades, as redes podem ser facilmente quebradas por estímulos mecânicos como ondas e correntes marítimas, ocasionando a formação de microplásticos. Além disso, após a exposição à radiação UV, se as redes são submetidas a solicitações mecânicas de tração ou flexão, surgem trincas de larga escala devido a cisões de cadeia que ocorrem durante a foto-oxidação. Assim, é possível notar que redes de pesca de PET, após exposição à luz UV, ficam frágeis e podem ser facilmente quebradas em microplásticos. Outra consequência da exposição à radiação UV é a diminuição de cristalitos do PET que confecciona as redes de pesca; essa diminuição faz com que a temperatura de fusão também diminua, dado que para polímeros semicristalinos essa temperatura é proporcional à espessura da estrutura lamelar. Porém, para redes de pesca feitas de PET, não ocorre degradação por microrganismos presentes na água do mar (An et al., 2023); dessa forma, o material não sofre alterações superficiais significativas, e consegue manter propriedades como módulo elástico, e resistência à tração e alongação na ruptura. Isso indica que o PET é um polímero com baixa biodegradabilidade, o que faz com que as redes confeccionadas a partir dele fiquem presentes por muito tempo no ambiente marinho quando são abandonadas, o que aumenta o risco para toda a

vida marítima. Sendo assim, as redes de pesca de PET permanecem no fundo do mar por um longo período, até que sejam foto-oxidadas e, conseqüentemente, sejam mecanicamente rompidas.

Outro exemplo de produtos feitos de PET no fundo do mar são as garrafas plásticas as quais, ao sofrerem degradação em vários graus, fazem com que as moléculas de PET sofram cisão de cadeia e resultem em cadeias menores, com menor massa molar e propriedades mecânicas deterioradas, como aumento da fragilidade e craqueamento (Wu et al., 2023). São abordados a seguir os mecanismos de degradação do PET, para uma melhor compreensão dos riscos que seus produtos apresentam aos oceanos, e quais as possibilidades para contornar esse cenário.

4. PET: O QUE É E QUAIS SEUS RISCOS PARA O AMBIENTE MARINHO

O PET é um polímero termoplástico semicristalino, sendo o principal representante da classe dos poliésteres (Parolini et al., 2020). Sua síntese pode ser feita pela reação de policondensação de ácido tereftálico e etilenoglicol (Hiraga et al., 2019) e com o uso de catalisadores como sais de antimônio (III) ou de germânio (IV) (De Paoli, 2008), e pode se dar em duas ou três etapas (Romão, 2009). Sendo assim, é realizada uma reação de esterificação que envolve um ácido dicarboxílico e um diol, e se obtém água como sub-produto; a reação só é interrompida quando se esgotam os reagentes no meio reacional. Esse tipo de polimerização ocorre em batelada, e resulta em um polímero de estrutura compacta, com alternância entre unidades de etilenoglicol e tereftalato, que são unidos por ligações éster (Chamas et al., 2020); devido à compactação, o PET tem alta resistência à biodegradação e alta estabilidade (Webb et al., 2012; Zhang et al., 2004), o que permite seu uso para a confecção de garrafas para bebidas como água mineral, água com gás, sucos e chás.

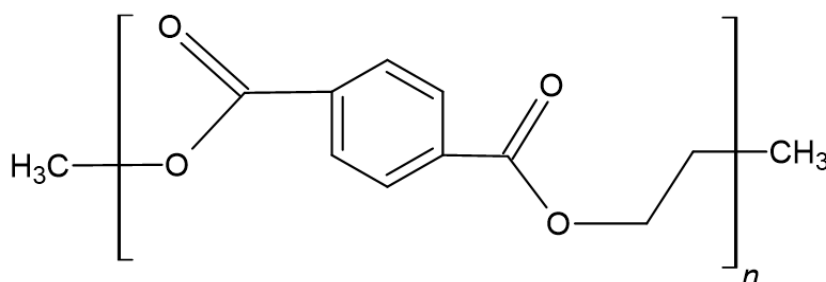


Figura 04: Estrutura molecular do PET (Canevarolo Jr., 2006; Guan et al., 2023)

Para o processamento do PET, são envolvidas as etapas de secagem, extrusão, peletização, secagem e injeção; são incluídas as duas etapas de secagem para que o material atinja uma umidade residual entre 0,05 e 0,2%, podendo, então, evitar a ocorrência de hidrólise (De Paoli, 2008). Caso ocorra a hidrólise, devido à presença de umidade residual, as consequências conforme se prosseguem os ciclos de processamento são a diminuição na massa molar média do PET e o aumento na quantidade de grupos carboxílicos terminais formados (Romão, 2009), devido às cisões de cadeia que ocorrem. Em relação a suas características e propriedades, o PET possui uma alta temperatura de fusão, em torno de 260 °C (Canevarolo Jr., 2006;

Paul et al., 1985), e uma temperatura de transição vítrea em torno de 78 °C; possui também uma alta densidade, em torno de 1,41 g/cm³ (Canevarolo Jr., 2006; Parolini et al., 2020), o que pode fazer com que ele afunde na água do mar. Para um grau de cristalinidade em torno de 30%, este polímero apresenta um comportamento dúctil sob tração seguido de empescoamento, tendo uma deformação no escoamento de 6% e uma tensão de escoamento próxima de 75 MPa (Arhant et al., 2019; X. F. Lu & J. N. Hay, 2001).

O PET foi primeiramente desenvolvido pela DuPont próximo de 1940, e ao longo dos anos, se tornou um dos termoplásticos mais produzidos no mundo, dado que apresenta excelentes propriedades mecânicas, estabilidade térmica, transparência e leveza (Di Souza, 2008; Hiraga et al., 2019), propriedades que permitem seu uso em fibras têxteis, garrafas de bebidas e embalagens de comida; tais aplicações fazem com que sua demanda seja crescente, assumindo cerca de 7,7% do consumo total de plásticos na Europa e atingindo uma produção próxima de 4.000.000 toneladas por ano (Parolini et al., 2020) - há, inclusive, pesquisas que apontam que a contribuição de PET para o total de plásticos descartados por ano é superior a 10 milhões de toneladas (Bakir et al., 2012; Moharir & Kumar, 2019; Sang et al., 2020). No Brasil, é um dos principais polímeros produzidos (Brun et al., 2019; Watt et al., 2021b), sendo bastante utilizado em produtos com vida útil curta ou designados para uso único (Romão, 2009), como embalagens de comidas e de bebidas carbonatadas, que representam o maior mercado para plásticos na atualidade (Hiraga et al., 2019). Por ser um grande componente desse tipo de produto de uso único, e considerando a infraestrutura ineficiente de manejo de lixo, o PET é um dos polímeros mais encontrados no Resíduo Sólido Urbano Brasileiro, representando uma parcela de cerca de 20% em peso; junto a ele, outros polímeros bastante encontrados em descartes plásticos são PE, PP e PS.

Outro grande mercado para esse poliéster é o de fibras sintéticas e vestimentas, sendo utilizado principalmente como fibras e filamentos para a fabricação de fios para tecelagem (Canevarolo Jr., 2006), forrações, tapetes, carpetes, mantas TNT (tecido não tecido), cordas e cerdas de vassouras e escovas (Romão, 2009). Nessa aplicação, os processos de produção e lavagem de roupa proporcionam a quebra das microfibras, que então são despejadas em água; por não serem biodegradáveis, as fibras acabam em costas oceânicas e mares, junto a garrafas plásticas e embalagens, também feitas de PET (Hiraga et al., 2019).

4.1 DEGRADAÇÕES SOFRIDAS PELO PET NO AMBIENTE MARINHO

Considerando os descartes inadequados que fazem com que o PET chegue até mares e oceanos, uma vez nesse ambiente, as peças plásticas podem boiar na superfície ou afundar, de acordo com sua densidade; em exposição à luz solar, são sofridas certas reações de degradação, mas no fundo do mar, os mecanismos podem ser outros. De toda forma, as principais reações são as de termodegradação, hidrólise, fotodegradação e foto-oxidação (Chamas et al., 2020; Gewert et al., 2015), que são processos de desgaste abiótico do PET e que causam amarelamento da peça plástica. Dessa forma, os fatores que mais afetam a degradação de plásticos feitos de PET no mar são a luz e a umidade (Wu et al., 2023), enquanto a salinidade da água tem menor efeito, e o efeito da temperatura será bastante moderado dado às baixas temperaturas da água do mar. Na fotodegradação, ocorre a quebra da ligação éster, com conseqüente formação de grupos terminais ácido carboxílico e vinil, e a foto-oxidação resulta em cisão de cadeia também com formação do grupo terminal ácido carboxílico (Gewert et al., 2015). Além disso, por estar em contato direto com a água, o PET fica suscetível à hidrólise, que é considerada uma reação reversa de parte da esterificação do polímero, sendo formados os grupos funcionais ácido carboxílico e álcool; pela formação de tais grupos terminais, a hidrólise acaba sendo uma reação auto catalítica para o PET. Em temperatura ambiente, é uma reação muito lenta, mas é a mais importante no processo de degradação do PET (Edge et al., 1991); suas conseqüências são a redução da massa molar da cadeia principal do polímero e aumento nos grupos terminais carboxílicos. Dessa forma, tanto as reações radiculares foto-induzidas e oxidativas quanto a hidrólise do PET resultam em cisão de cadeia e na formação de grupos terminais ácido carboxílico. Algumas pesquisas apontam, inclusive, que hidrólise e fotólise são os principais processos de degradação do PET no meio ambiente (Sang et al., 2020). Já a mudança de pressão, referente às diferentes profundidades na água do mar, tem pouco efeito sobre a taxa de degradação, pois a concentração dos íons de sal é similar nos diferentes níveis de água (Guan et al., 2023).

É importante ressaltar que, frente a todos os mecanismos de degradação citados, quanto maior o tempo de residência do plástico no mar, maior será a degradação sofrida, que ocorrerá de maneira gradual (Guan et al., 2023); uma forma

de visualizar tal resultado é pela diminuição na quantidade de carbono encontrado nos plásticos conforme se aumentou o tempo no oceano. Visualmente, com o aumento no tempo de residência, a superfície do plástico irá apresentar maior desgaste, com poros e trincas cada vez mais evidentes. Outro método de análise do grau de degradação é através da mudança na entalpia de fusão, já que em casos de degradação preferencial da fase amorfa do polímero, o grau de cristalinidade pode aumentar, devido à maior mobilidade das cadeias após a ocorrência de foto-oxidação e cisão de cadeia (Copinet et al., 2004).

4.1.1 Fotodegradação do PET

Para peças plásticas feitas de PET que flutuam na superfície do mar e ficam expostas à radiação solar, as reações de fotodegradação são de bastante importância, dado que o polímero apresenta uma forte absorção de luz UV para comprimentos de onda menores que 315 nm (Fechine et al., 2002), sendo que a faixa de ultravioleta no espectro solar abrange comprimentos de onda menores que 340 nm. Dessa forma, é nessa região do espectro que o PET fica suscetível à fotodegradação, pois é capaz de absorver energia luminosa suficiente para que sejam quebradas as ligações químicas entre carbono e hidrogênio na cadeia principal (De Paoli, 2008; Venkatachalam, 2012), originando radicais livres alquila e hidrogênio (Takahashi et al., 2022). Caso as cisões de cadeia ocorram em regiões cristalinas do polímero, é provocada redução na massa molar e queda de propriedades mecânicas. Além disso, a degradação pode provocar fragmentações da peça plástica e, conseqüentemente, os fragmentos formados de densidade maior que a da água do mar afundam e, devido à presença de grupos éster, iniciam a interação com a água (Ioakeimidis et al., 2016), podendo começar as degradações hidrolíticas.

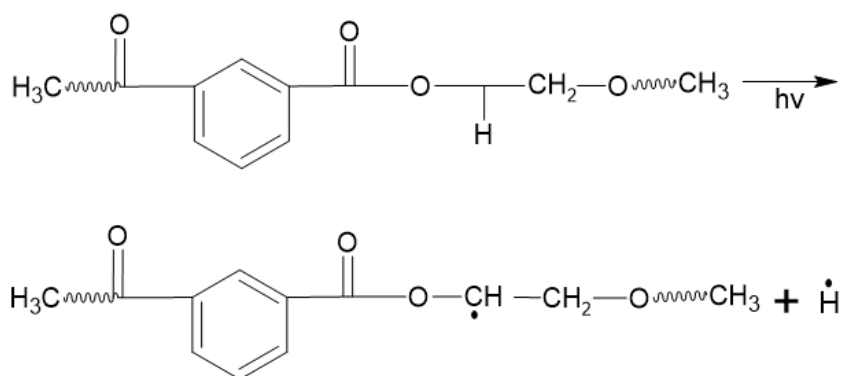


Figura 05: Reação de fotodegradação do PET, sem oxidação (Fechine et al., 2004)

Os efeitos da exposição do PET à luz solar com radiação UV quando ocorre a quebra de ligações na fase amorfa do polímero podem ser aumento de resistência à tração, flexão e ao impacto e diminuição na elongação em ruptura; esses resultados se relacionam com a possibilidade de aumento no grau de cristalinidade do PET durante a degradação, o que também pode causar aumento na temperatura de fusão do polímero (Wu et al., 2023).

Outra reação de fotodegradação para plásticos que flutuam na superfície do mar é a foto-oxidação, em que ocorre a fotólise com presença de oxigênio. Nesse caso, é também levada em consideração a baixa temperatura do ambiente marinho, de forma que o primeiro mecanismo degradativo sofrido pelos resíduos segue a seguinte reação (Chamas et al., 2020):

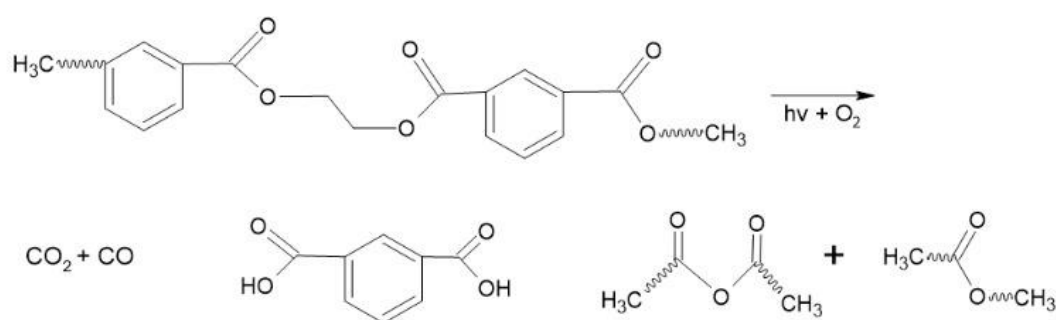


Figura 06: Reação de foto-oxidação do PET (Chamas et al., 2020)

Os efeitos da foto-oxidação são os mesmos dos proporcionados pela fotólise, provocando a fragmentação da peça plástica e fazendo com que os fragmentos possam afundar, contaminando também o fundo do mar. De toda forma, ambas as reações ocorrem na superfície do material, e depende da espessura do mesmo

(Gardette et al., 2014). Além disso, como o material está em contato com o mar, a fotodegradação é facilitada, já que a presença de água gera pontos oxidativos e mais áreas hidrofílicas (Hurley & Leggett, 2009), acelerando também a ocorrência de hidrólise.

Há, também, estudos que mostram que produtos feitos de PET, que foram degradados fotoquimicamente na superfície e depois afundaram, seguem liberando tereftalato mesmo no escuro, ou seja, podem ser decompostas mesmo estando no chão do oceano (Takahashi et al., 2022). Além de tereftalato, são liberados no ambiente marinho outros compostos orgânicos de baixa massa molar, como monômeros e oligômeros, que contribuem para a contaminação do ambiente aquático seja durante o dia, com presença de luz solar, ou durante a noite e no chão do oceano, sem a incidência de luz.

4.1.2 Hidrólise do PET

O processo de hidrólise é predominante para o PET sendo degradado em contato com água, em temperaturas menores que 70 °C, como é o caso da água do mar (Edge et al., 1991); considerando, também, 100% de umidade relativa, a degradação se torna ainda mais significativa, ou seja, é catalisada por umidade e temperatura. Na reação, ocorre a quebra da ligação alquil-oxigênio e adição de oxigênio e hidroxila nos grupos remanescentes, regenerando o ácido carboxílico e o álcool, sendo bastante semelhante à despolimerização (De Paoli, 2008), pois são obtidos ácido tereftálico e etilenoglicol (Chamas et al., 2020). Para maiores temperaturas, que ultrapassam a temperatura de transição vítrea do polímero (T_g), o efeito da umidade é menos significativo, e a degradação térmica torna-se o mecanismo principal no processo degradativo do PET (Sang et al., 2020). Além disso, havendo a ocorrência de hidrólise em alta temperatura, pode ser induzido o processo de cristalização se as quebras de ligações ocorrerem na fase amorfa, que é mais suscetível à hidrólise do que regiões cristalinas, o que provoca um aumento no grau de cristalinidade do polímero (Allen et al., 1991; Arhant et al., 2019), enquanto ocorre uma queda significativa da sua massa molar. Porém, considerando temperaturas próximas de ambiente (20 °C), as taxas de hidrólise são bastante baixas, e aumentam de forma significativa com o aumento da temperatura. Dessa forma, quando presente no oceano, a peça plástica feita de PET irá degradar por hidrólise, mas o processo

será bastante lento devido à baixa temperatura e ao pH próximo de um valor neutro (Chamas et al., 2020), o que contribui para uma maior acumulação do produto dentro do mar. É importante notar que, em condições de pH ácido, a taxa de hidrólise aumenta significativamente.

A taxa em que se dá a hidrólise depende do grau de cristalinidade do polímero, da temperatura e da umidade, sendo que durante a reação, ocorre primeiramente a difusão de água na fase amorfa, seguida da quebra de ligações éster (Allen et al., 1991; Edge et al., 1991). O desencadeamento da reação faz com que grupos terminais ácido carboxílico e álcool sejam formados, o que pode fazer com que a reação seja autocatalítica com o plástico imerso em água. Além disso, em análises FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, enquanto a hidrólise acontece é observado um aumento na intensidade de bandas OH - hidroxila. Um exemplo de aceleração da hidrólise no PET é quando é feita sua reciclagem termo-mecânica com permanência de contaminação de PVAc - poli(acetato de vinila), pois este se degrada na temperatura de processamento do PET (240 °C) e produz ácido acético, que tem efeito catalítico sobre a hidrólise (De Paoli, 2008).

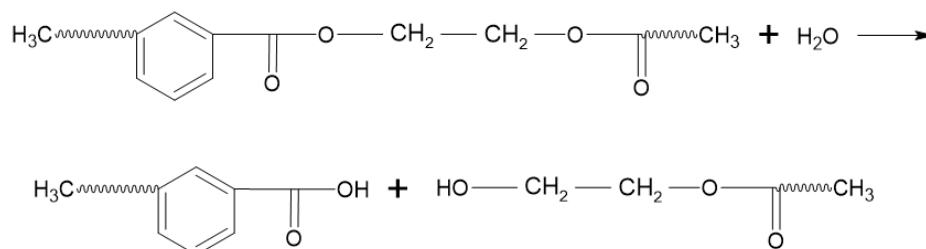


Figura 07: Reação de hidrólise sofrida pelo PET (Chamas et al., 2020; De Paoli, 2008)

Como consequência da hidrólise, produtos feitos à base de PET podem sofrer queda significativa em suas propriedades mecânicas, além de haver a indução de formação de microplásticos devido à desintegração física sob desgastes mecânicos do ambiente, como ondas e ventos (Awaja & Pavel, 2005; Sang et al., 2020).

4.1.3 Termodegradação do PET

Em casos em que o PET afunda no oceano abaixo de regiões penetradas pela luz do sol, fica impossibilitado de sofrer fotodegradação, e os mecanismos degradativos que passam a atuar são os de termo-oxidação e hidrólise, que ocorrem

muito lentamente (Chamas et al., 2020). O ataque oxidativo pode ser facilitado por uma exposição prévia à radiação UV, que fragiliza a peça plástica. Porém, devido às lentas taxas de degradação, é gerada uma bio-acumulação do polímero no oceano por longas décadas (Sang et al., 2020).

Na reação de termo-oxidação, ocorre quebra de cadeia e formação de compostos de baixa massa molar (Chamas et al., 2020; MacDonald, 2002). Alguns dos grupos terminais obtidos são álcool e ácido carboxílico, como visto na imagem a seguir:

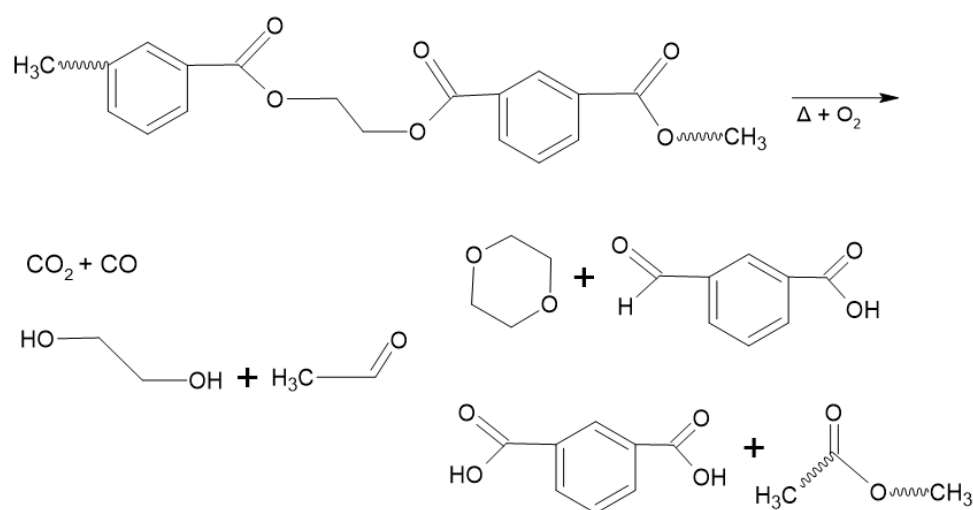


Figura 08: Reação de termo-oxidação do PET (Chamas et al., 2020)

Assim como as demais reações, a termo-oxidação provoca fragmentação do material plástico, liberando pequenas partes que podem adentrar o sistema de animais marinhos, além de poluir os oceanos.

4.2 CONSEQUÊNCIAS DAS DEGRADAÇÕES SOFRIDAS PELO PET

Conclui-se que, embora o PET não seja biodegradável, a exposição de materiais plásticos feitos a partir deste polímero a condições de desgaste naturais, como sol, ondas do mar e vento, por exemplo, proporciona alterações químicas e físicas na estrutura polimérica e, por consequência, gera fragmentações mecânicas e químicas na peça plástica, que resultam na formação de microplásticos (Sang et al., 2020). Além da problemática da poluição dos oceanos por macro e microplásticos,

que pode também afetar a vida dos animais através de contaminação ou até mesmo pela formação de armadilhas, como são as redes de pesca esquecidas no mar, o PET degradado tem como consequência a redução de eficiência no seu processo de reciclagem mecânica, sendo necessário adicionar polímero virgem para que as propriedades físicas desejadas sejam mantidas.

5. ROTAS DE RECICLAGEM PARA O PET

As garrafas PET são os produtos mais reciclados mundialmente até hoje (Joshi & Temgire, 2022), atingindo uma reciclagem com cerca de 50% de eficiência na União Europeia. O Brasil também apresenta destaque mundial em relação ao índice de reciclagem do PET (Romão, 2009), e esse sucesso se deve à possibilidade do uso do polímero reciclado em diversas aplicações, sendo a principal na indústria têxtil, que representa mais de 60% do total de PET reciclado, seguida pela indústria de embalagens por injeção-sopro; porém, a problemática brasileira se dá pela alta carga tributária aplicada à matéria prima reciclada, superior à que é cobrada sobre a resina virgem.

Dessa forma, o principal uso do PET reciclado é na produção de filamentos e fibras sintéticos, o que fornece valor agregado aos produtos do setor (Awaja & Pavel, 2005; Kumartasli & Avinc, 2020). Uma grande motivação para essa alta reciclagem do PET é sua lenta taxa de degradação no meio ambiente, dado que é um polímero não-biodegradável e, em condições de solo a 20 °C e 100% de umidade relativa, sua degradação pode levar entre 35 e 48 anos (Edge et al., 1991; Kumartasli & Avinc, 2020; Webb et al., 2012). Além disso, em situações de degradação, o PET libera fragmentos que podem atingir o tamanho de micro e nanoplásticos, que afetam a biota marinha, sendo um risco adicional à poluição gerada pelos plásticos. Porém, há certos riscos no uso do polímero reciclado pós-consumo na embalagem de alimentos, bebidas e fármacos, devido à potencial contaminação; uma forma de contornar esse problema é a produção de embalagens injetadas com três camadas, sendo as externas de PET virgem, e a interna de PET reciclado (Romão, 2009).

De toda forma, é importante compreender que há diferentes tipos de reciclagem para polímeros, sendo elas a primária, secundária, terciária e quaternária (Kumartasli & Avinc, 2020; Romão, 2009). A primária e a secundária são consideradas reciclagem mecânica, sendo que a primeira é do polímero pré-consumo, e a segunda, pós-consumo. Já a reciclagem terciária é química, envolvendo diferentes reações com o polímero em questão. Por fim, a reciclagem quaternária é a energética, na qual é feita a queima do material e é aproveitada a energia térmica gerada no processo. Para o PET, os principais métodos de reciclagem são mecânico e químico, e há estudos que indicam que a reciclagem energética não deve ser realizada, dado que resulta na emissão elevada de gás carbônico (CO₂).

5.1 RECICLAGEM MECÂNICA DO PET

A reciclagem mecânica envolve os processos de recuperação primária e secundária. Na primária, feita em plásticos pré-consumo descartados, é realizada a trituração mecânica, que reduz as dimensões do produto, que é então misturado com plásticos virgens e reprocessado. Já na secundária, por ser feita em plásticos pós-consumo, resulta em produtos de menor qualidade, que não possuem propriedades equivalentes às obtidas na reciclagem primária feita em plásticos descartados pré-consumo. Dessa forma, a reciclagem secundária é considerada um *down-cycling*, isto é, o produto sofre desvalorização e apresenta propriedades piores que as do material original (Du et al., 2022; Kumartasli & Avinc, 2020; López-Fonseca et al., 2010; Nikles & Farahat, 2005; Rahimi & García, 2017).

Algumas das etapas que constituem os processos de reciclagem mecânica do PET são lavagem, limpeza, trituração, secagem e fusão. Considerando as garrafas plásticas, primeiramente é feita a coleta, seguida de separação, e então o envio para as instalações de reciclagem. Então, é feita a remoção de quaisquer componentes que não sejam feitos de PET, como tampas, abridores e rótulos. Em seguida, resumidamente a garrafa é triturada, lavada e floculada, e os flocos obtidos são destinados para aplicações diversas, como para o setor têxtil, compondo itens de vestuário e mobília. Para a produção das fibras utilizadas na indústria têxtil, os flocos de PET passam por sistemas de *melt spinning*, que é uma técnica de fiação por fusão (Kumartasli & Avinc, 2020).

Tanto a reciclagem primária quanto a secundária envolvem processos mecânicos que degradam em vários graus o PET, pois contam com exposição a altas temperaturas e presença de umidade, condições as quais, como citado anteriormente, são altamente degradantes para este polímero, devido a reações termomecânicas e termo-oxidativas, as quais resultam em contaminantes como acetaldeído, dietileno glicol e oligômeros que aceleram a degradação e afetam a qualidade do produto, dado que têm potencial de migrar e contaminar possíveis alimentos embalados por plásticos feitos com PET reciclado (Romão, 2009). A degradação termo-oxidativa, especificamente, ocorre pela presença de calor e oxigênio e resulta na formação de grupos cromóforos, responsáveis por variações de cor no PET reprocessado, que adquire tons amarelos e marrons, o que é indesejável

quando se busca boas propriedades ópticas, como a transparência para embalagens; o precursor da variação de cor é o dietileno glicol. As principais formas de se iniciar a degradação durante a reciclagem mecânica são por cisalhamento, calor, oxigênio ou resíduos de catalisador (De Paoli, 2008), sendo que o cisalhamento gera aquecimento do plástico, resultando em degradação térmica das cadeias poliméricas (Hiraga et al., 2019). Como consequência, pode ocorrer a diminuição de propriedades mecânicas, como resistência à tração, e a piora de características físicas, como transparência. Para que esses efeitos sejam atenuados, pode ser feita a adição de PET virgem (Sang et al., 2020). Também pode ser feita a implementação de aditivos que reparem as cadeias moleculares e melhorem a performance do material; essa prática, por sua vez, é considerada *upcycling*, ou seja, resulta em produtos com alto valor agregado, e permite produzir peças através de moldagem por injeção e impressão 3D (Watt et al., 2021b).

Por conta da redução de propriedades, há estudos que apontam um limite na quantidade de ciclos de reprocessamento do PET, para que sejam mantidas as propriedades adequadas (Romão, 2009; Spinacé, 2000). A partir de três ciclos de processamento, é indicada uma drástica redução nas propriedades mecânicas, e a mudança de comportamento de dúctil para frágil, junto à uma redução na viscosidade intrínseca de 23%, indo de 0,78 para 0,60 dL.g⁻¹; esses resultados impossibilitam o uso do PET reciclado para as mesmas aplicações do polímero virgem. Dessa forma, há certos requisitos para que seja feita a reciclagem do PET, como uma quantidade limite de contaminantes no floco de PET pós consumo, um valor mínimo de viscosidade, um valor máximo de umidade relativa, uma variação de diâmetro específica do floco, um valor máximo de índice de amarelamento, entre outros requisitos (Awaja & Pavel, 2005). Dentre todos eles, a viscosidade acaba sendo o maior obstáculo na reciclagem do PET, sendo que quanto maior ela for, maior o valor comercial do produto obtido, especialmente para garrafas. Porém, para o uso de PET reciclado no setor têxtil, todas essas características têm menos importância e não interferem no uso do polímero reprocessado para a obtenção das fibras e filamentos.

Dessa forma, é possível notar que há muitos desafios para a reciclagem mecânica de plásticos feitos de PET pós-consumo, mas há diversas rotas que podem ser adotadas para que seja dado um novo destino ao item descartado (muitas vezes, incorretamente). E para além da reciclagem mecânica, há a possibilidade de realizar a reciclagem química do PET, que é tratada a seguir.

5.2 RECICLAGEM QUÍMICA DO PET

A reciclagem química do PET é considerada uma recuperação química, com o objetivo de se obter monômeros para que seja possível utilizar o polímero para novos propósitos (Kumartasli & Avinc, 2020). Dessa forma, é feita uma despolimerização química, que converte o PET nos monômeros (despolimerização total) e oligômeros (despolimerização parcial) de sua síntese, os quais podem, então, ser usados como matéria prima para a produção de um novo PET, considerado “pseudo-virgem”, o que aumenta seu interesse comercial (Sang et al., 2020), e faz com que os plásticos à base de PET apresentem taxas de reciclagem maiores que as de produtos feitos de PS e PE (De Paoli, 2008). Isso acontece devido à reversibilidade da polimerização do PET (Di Souza, 2008), ou seja, as reações químicas envolvidas em sua reciclagem possibilitam a reestruturação da macromolécula polimérica, o que garante ao polímero uma estrutura muito semelhante à do polímero virgem e, como consequência, propriedades mecânicas similares; já para o PS e PE, não ocorre reestruturação da macromolécula e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas dos produtos reciclados acabam sendo inferiores. Uma grande vantagem desse processo para plásticos encontrados no mar é que, durante as reações, possíveis contaminantes encontrados no polímero são liberados e, se for feita uma purificação adequada, a influência desses componentes no PET fica reduzida, garantindo uma melhor qualidade do resíduo marinho reciclado (Wu et al., 2023). Todos esses fatores permitem que o PET marinho reciclado quimicamente possa ser utilizado para a produção de filamentos contínuos, que podem ser utilizados na indústria têxtil, agregando valor aos produtos fabricados.

O método mais comum de despolimerização é através da reação de glicólise, feita em excesso de etilenoglicol e em alta temperatura, entre 150 e 300 °C, com duração mínima de 2 horas e máxima de 10 horas (Sang et al., 2020). Através dela, o PET é decomposto em monômeros ou oligômeros constituintes, que podem ser polimerizados novamente para a obtenção de produtos com propriedades originais (Hiraga et al., 2019). Outra forma de realizar a despolimerização é por hidrólise, reação feita a partir de químicos contendo água (Kumartasli & Avinc, 2020), e através da qual também se obtém os monômeros originais (Di Souza, 2008). Um terceiro método é a reação de metanólise, na qual são utilizados químicos contendo metanol,

e o PET é despolimerizado nos monômeros dimetil-tereftalato e etilenoglicol, permitindo propriedades finais muito semelhantes à do polímero virgem.

Um ponto muito positivo da viabilidade tecnológica para a reciclagem terciária do PET pós consumo é a retirada de resíduos plásticos de mares e aterros, o que diminui a poluição de oceanos e de centros urbanos (Di Souza, 2008). Porém, com as tecnologias atuais, esse processo apresenta um custo elevado de produção (Awaja & Pavel, 2005), maior que o de utilização dos monômeros originados do petróleo para sintetizar o PET (Sinha et al., 2010), ou seja, é mais caro utilizar a resina reprocessada do que os combustíveis fósseis, o que torna a reciclagem química não atraente economicamente (Hiraga et al., 2019). Dessa forma, em comparação com a reciclagem mecânica, a reciclagem química é mais cara; entretanto, garante uma maior qualidade do PET reciclado originado de resíduos marinhos (Wu et al., 2023), o que possibilita o uso do polímero em diversas aplicações no mercado, tratadas a seguir.

6. SOLUÇÕES ATUAIS PARA OS PLÁSTICOS NO MAR

Dado que através da reciclagem mecânica e da reciclagem química é possível obter filamentos de PET para uso na indústria têxtil, há grandes marcas que buscam introduzir um apelo à sustentabilidade em suas coleções através do uso de poliéster reciclado; alguns exemplos são Zara, H&M e Levi's. Além disso, companhias de vestuário e têxtil, como a própria H&M, mas também adidas, Target e Timberland, assinaram termos de suporte e comprometimento para que aumentassem o uso de plásticos reciclados em sua produção em pelo menos 25%, até o ano de 2020 (Kumartasli & Avinc, 2020).

Nesse contexto, um grande destaque é dado para a adidas que, através da parceria com a Parley, organização global para o meio ambiente, visou eliminar de forma progressiva o uso de plásticos de uso único, o que possibilitou a prototipação de um Ultra Boost com a parte superior composta de fios recuperados e reciclados de resíduos plásticos marinhos e redes ilegais de pesca utilizadas em operações de caça (*Adidas X Parley*, n.d.), muitas delas sendo feitas de PET. Essas redes de pesca ilegais foram recuperadas em uma extensão maior que 72 km por um parceiro da Parley, Sea Shepherd. Além disso, através dessa parceria, a adidas passou a utilizar cerca de 75% de Ocean Plastic®, produto desenvolvido pela Parley a partir de fragmentos plásticos e redes de pesca recuperadas do ambiente marinho em costas e ilhas remotas ao redor do mundo, para a composição de itens como sapatos e roupas que mantivessem a performance e conforto de produtos feitos de poliéster virgem. Dessa forma, em 2017, foram produzidos cerca de 1 milhão de pares de sapato pela adidas com o Parley Ocean Plastic, e esse número cresceu para 5 milhões em 2018 e 11 milhões em 2019. Isso resultou em um menor uso de plástico virgem e, como consequência, redução na emissão de CO₂. Outras ações da adidas para a eliminação do uso de plásticos foram a interrupção no uso de sacolas plásticas em lojas de vendas, eliminação de microesferas plásticas em produtos licenciados de cuidado corporal, e corte no uso de garrafas plásticas em todas as reuniões e lojas matriz. Também foram reportadas diversas outras atuações da Parley em prol do uso de PET encontrado no mar para a produção de itens com alto valor agregado.



Figura 09: Calçados da Adidas confeccionados a partir do Ocean Plastic® (Adidas X Parley, n.d.)

6.1 ATUAÇÕES DA PARLEY PARA O USO DE POLIÉSTER RECICLADO

A Parley for the Oceans é uma organização global que tem como intuito trazer atenção para a beleza e fragilidade dos oceanos, além de colaborar em projetos para acabar com a destruição da vida marinha. O trabalho é feito com comunidades, marcas, governos e grupos em prol da proteção dos oceanos, com o propósito de inspirar e empoderar mais participações de impacto na causa ambiental (Parley for the Oceans, n.d.). Um forte princípio da organização se baseia na sigla *AIR*: *Avoid, Intercept, Redesign* (EIR: Evitar, Interceptar, Redesenhar). A organização atua diretamente no processo de upcycle e, para a sua realização, conta com empresas parceiras para a coleta de garrafas PET e redes de pesca descartadas no mar, que então são submetidas à moagem, lavagem, desidratação, floculação, aquecimento, secagem, resfriamento e peletização. Após a peletização, é feita a fusão do plástico que é, então, transformado em filamento, dando origem ao Ocean Plastic. Com a criação do Ocean Plastic®, a Parley consegue reduzir o uso de plástico virgem para diversas aplicações, além de ter um menor uso de água e produtos químicos (Joshi & Temgire, 2022). O Ocean Plastic® é, portanto, um produto desenvolvido pela Parley, criado a partir de fragmentos plásticos e redes de pesca à base de PET, recuperadas

do ambiente marinho em costas e ilhas remotas ao redor do mundo. Esses resíduos de poliéster, passam pelo processo de upcycle e permitem a confecção de materiais de alta performance para indústrias de esporte, fashion, design e luxo (*Parley Ocean Plastic*, n.d.). Os principais focos de coleta da Parley são nas Maldivas, República Dominicana e Sri Lanka, e os pontos de coleta utilizados são escolas, indústrias, comunidades e parques; as coletas são feitas pela Parley e demais programas comunitários.

O primeiro pilar de ação da Parley é o *Coastal Interception* (Interceptação Costeira), que consiste no uso de diversas abordagens de engajamento de público e profissionais, e realização de programas de limpeza e educação para a coleta de plástico por coletores locais. O segundo pilar é *Collect & Sort* (coleta e separação), sendo feita a interceptação dos materiais plásticos, que então são transportados por navios e selecionados por empresas parceiras, que os separam por tipo e cor. Por fim, o último pilar de ação é *Transform* (Transformação), ou seja, a transformação dos plásticos com etapas de limpeza, seleção, floculação e peletização, realizadas em empresas parceiras de reciclagem. Os produtos são obtidos em formatos de tecidos, fios, flocos e pellets de diferentes cores e de alta performance, originando o Ocean Plastic ®. Então, empresas parceiras de produção utilizam o Ocean Plastic ® em diferentes processos, como o de extrusão e fabricação do fio para a transformação em tecidos com variedade de cores, pesos e acabamentos.

Além do projeto de parceria com a adidas, outro desenvolvimento da Parley é o *Clean Waves* (*Clean Waves*, n.d.), para a fabricação de óculos de sol a partir de detritos plásticos e redes de pesca encontrados no oceano. Os resíduos são coletados pela Parley Global Cleanup Network, e parceiros certificados fazem a separação por tipo e cor. Com a coleta desses materiais enquanto estão na superfície marinha, é evitado o seu arraste para o oceano, garantindo que eles não cheguem ao fundo do mar, onde são aprisionados e acabam matando animais marinhos. Depois de coletados e selecionados, os materiais são lavados, floculados, e processados para formular o Parley Ocean Plastic ®. Cada óculos produzido contém uma coordenada de GPS referente à ilha de origem da coleta do material plástico descartado. Os fundos arrecadados com a venda dos produtos são completamente voltados para a limpeza das ilhas remotas nas quais são feitas as coletas de plásticos e educação de seus residentes. A Parley realiza o controle do processo desde a coleta

do material até a confecção do produto final, tendo total controle da cadeia de suprimentos e, conseqüentemente, da performance final do produto.

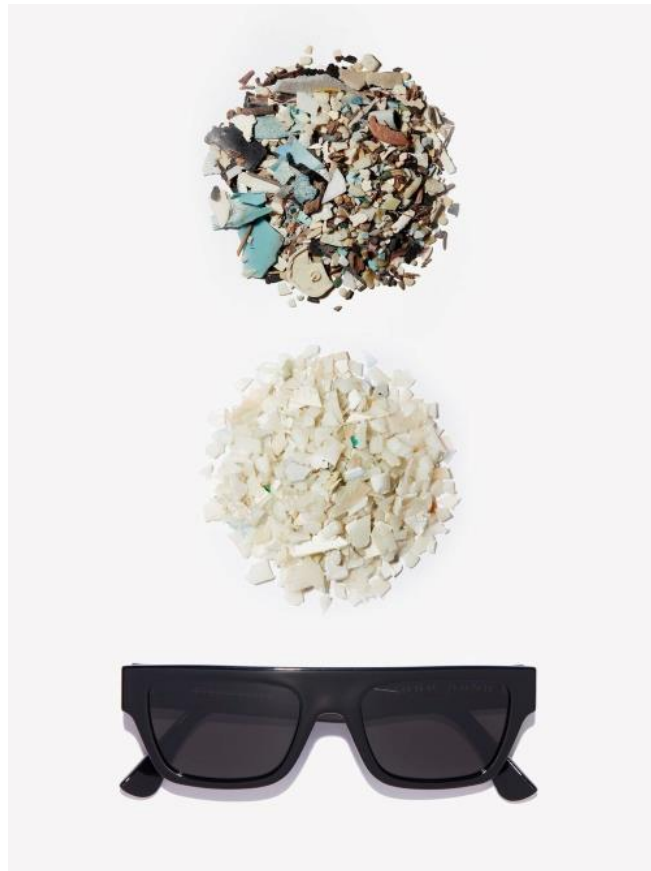


Figura 10: Uso de plásticos reciclados para a confecção de óculos pela Parley (*Clean Waves*, n.d.)

Foi feita também uma parceria da Dior com a Parley para a criação de uma coleção de roupas feita com fios e tecidos produzidos a partir do Ocean Plastic® (*Dior X Parley*, n.d.), com o conceito baseado na sigla *AIR*, e foram incorporadas opções recicladas no lugar do poliéster virgem; dessa forma, o uso de Ocean Plastic® permitiu a criação de tecidos de alta qualidade, alinhados com sustentabilidade e inovação para a alta moda. Essa coleção permitiu combinar conforto com elegância, refinamento, tecnicidade e sustentabilidade, para que fossem criadas calças, camisetas, suéteres, jaquetas e tênis para uma grande e influente marca como a Dior.



Figura 11: Produto da coleção desenvolvida entre Dior e Parley (*Dior X Parley*, n.d.)

Outra importante colaboração feita pela Parley foi com a marca de lifestyle brasileira Frescobol Carioca (*Frescobol Carioca*, n.d.), criando trajés esportivos como roupas de banho à prova d'água com o uso de Ocean Plastic®. Os tecidos feitos por Ocean Plastic® também foram utilizados na produção têxtil da Byborre (*Byborre X Parley*, n.d.), para a confecção de vestimentas com padrões únicos. Foram produzidos itens como suéteres, bonés e camisas utilizando o Ocean Plastic® na forma mais pura, sem tingimentos, sendo derivado diretamente da armazenagem do material, o que garantiu ao tecido a manutenção da sua cor original azul clara. Um outro método de incorporação do Ocean Plastic® da Parley foi na confecção de cartões Green Card para a American Express (*AMEX: Back Our Oceans*, n.d.). Os cartões voltados para consumo e uso empresarial passaram a ser feitos essencialmente com Ocean Plastic® e, além disso, a empresa instaurou o primeiro programa de reciclagem de cartões, sendo que cartões para consumidores, pequenos negócios e cartões corporativos podem ser enviados de volta quando estiverem expirados ou sem

funcionar. Para isso, os cartões são enviados para a American Express, e a empresa garante a reciclagem adequada.

Pode-se notar, portanto, que há diversas aplicações possíveis para o PET encontrado no mar, através da reciclagem; além disso, a Parley possibilitou a entrada desse tipo de material no mercado de marcas de alto padrão, mudando o conceito de sustentabilidade para diversos consumidores.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A crescente utilização de plásticos na fabricação de embalagens, impulsionada por suas características de durabilidade e baixo custo, tem contribuído significativamente para o aumento do consumo e, conseqüentemente, para a geração de resíduos plásticos. Esses resíduos representam uma parcela considerável no acúmulo de lixo urbano e, quando não devidamente gerenciados, podem encontrar seu caminho para os oceanos, representando uma séria ameaça ao ecossistema marinho, no qual a degradação de plásticos se torna um processo lento e complexo, que resulta na formação de fragmentos menores, os quais podem persistir no ambiente por longos períodos.

O PET, amplamente utilizado em garrafas plásticas e redes de pesca, possui uma baixa biodegradabilidade, contribuindo para a acumulação de resíduos no fundo do mar e na superfície marinha. Sua reciclagem tem grande potencial para mitigar os impactos ambientais causados pelos resíduos plásticos; no entanto, os desafios econômicos associados à recuperação química do PET pós-consumo destacam a necessidade de desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e economicamente viáveis.

Apesar dos custos elevados, a reciclagem química oferece a vantagem de produzir PET reciclado de alta qualidade, adequado para diversas aplicações no mercado, principalmente para a indústria têxtil. Dessa forma, é necessário aprimorar as tecnologias de reciclagem e desprender esforços na conscientização sobre a importância da gestão sustentável de resíduos para que seja enfrentado o desafio da poluição plástica e, para além disso, que sejam protegidos os ecossistemas marinhos.

REFERÊNCIAS

- adidas X Parley*. (n.d.). Retrieved January 18, 2024, from <https://parley.tv/initiatives/adidasxparley>
- Allen, N. S., Edge, M., Mohammadian, M., & Jones, K. (1991). Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): Importance of chain scission versus crystallinity. *European Polymer Journal*, 27(12), 1373–1378. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(91\)90237-I](https://doi.org/10.1016/0014-3057(91)90237-I)
- AMEX: Back Our Oceans*. (n.d.). Retrieved January 18, 2024, from <https://parley.tv/initiatives/amex-back-our-oceans>
- An, Y., Kajiwara, T., Padermshoke, A., Van Nguyen, T., Feng, S., Mokudai, H., Masaki, T., Takigawa, M., Van Nguyen, T., Masunaga, H., Sasaki, S., & Takahara, A. (2023). Environmental Degradation of Nylon, Poly(ethylene terephthalate) (PET), and Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Fishing Line Fibers. *ACS Applied Polymer Materials*, 5(6), 4427–4436. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00552>
- Andrady, A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 119(1), 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.082>
- Arhant, M., Le Gall, M., Le Gac, P.-Y., & Davies, P. (2019). Impact of hydrolytic degradation on mechanical properties of PET - Towards an understanding of microplastics formation. *Polymer Degradation and Stability*, 161, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.021>
- Awaja, F., & Pavel, D. (2005). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41(7), 1453–1477. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005>
- Bakir, A., Rowland, S. J., & Thompson, R. C. (2012). Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 64(12), 2782–2789. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.09.010>
- Barboza, L. G. A., Lopes, C., Oliveira, P., Bessa, F., Otero, V., Henriques, B., Raimundo, J., Caetano, M., Vale, C., & Guilhermino, L. (2020). Microplastics in wild fish from North East Atlantic Ocean and its potential for causing neurotoxic effects, lipid oxidative damage, and human health risks associated with ingestion exposure. *Science of The Total Environment*, 717, 134625. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134625>
- Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C., & Barlaz, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 1985–1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>
- Brun, N. R., van Hage, P., Hunting, E. R., Haramis, A.-P. G., Vink, S. C., Vijver, M. G., Schaaf, M. J. M., & Tudorache, C. (2019). Polystyrene nanoplastics disrupt glucose metabolism and cortisol levels with a possible link to behavioural changes in larval zebrafish. *Communications Biology*, 2(1), 382. <https://doi.org/10.1038/s42003-019-0629-6>
- Byborre X Parley*. (n.d.). Retrieved January 18, 2024, from <https://parley.tv/initiatives/byborre>
- Canevarolo Jr., S. V. (2006). *Ciência dos Polímeros* (2nd ed.). Artliber Editora.
- Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J. H., Abu-Omar, M., Scott, S. L., & Suh, S. (2020). Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(9), 3494–3511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>

- Clean Waves*. (n.d.). Retrieved January 18, 2024, from <https://parley.tv/initiatives/clean-waves>
- Copinet, A., Bertrand, C., Govindin, S., Coma, V., & Couturier, Y. (2004). Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films. *Chemosphere*, *55*(5), 763–773. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.038>
- Cózar, A., Echevarría, F., González-Gordillo, J. I., Irigoien, X., Úbeda, B., Hernández-León, S., Palma, Á. T., Navarro, S., García-de-Lomas, J., Ruiz, A., Fernández-de-Puelles, M. L., & Duarte, C. M. (2014). Plastic debris in the open ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *111*(28), 10239–10244. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314705111>
- Cristobal Garcia, J. (2016). *Prevention of waste in the circular economy: Analysis of strategies and identification of sustainable targets*.
- De Paoli, M.-A. (2008). *Degradação e Estabilização de Polímeros* (J. C. de Andrade, Ed.; 2nd ed.). chemkeys.
- Di Souza, L. (2008). Despolimerização do poli(tereftalato de etileno) - PET: Efeitos de Tensoativos e Excesso de Solução Alcalina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, *18*(4), 334–341.
- Dior X Parley*. (n.d.). Retrieved January 18, 2024, from <https://parley.tv/initiatives/dior>
- Du, Y., Liu, X., Dong, X., & Yin, Z. (2022). A review on marine plastisphere: biodiversity, formation, and role in degradation. *Computational and Structural Biotechnology Journal*, *20*, 975–988. <https://doi.org/10.1016/j.csbj.2022.02.008>
- Edge, M., Hayes, M., Mohammadian, M., Allen, N. S., Jewitt, T. S., Brems, K., & Jones, K. (1991). Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation. *Polymer Degradation and Stability*, *32*(2), 131–153. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90047-U](https://doi.org/10.1016/0141-3910(91)90047-U)
- Ellen Macarthur Foundation. (n.d.). *Circular Economy System Diagram*. Retrieved July 10, 2024, from <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/circulareconomy/concept/infographic>
- Fechine, G. J. M., Rabello, M. S., Souto Maior, R. M., & Catalani, L. H. (2004). Surface characterization of photodegraded poly(ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers. *Polymer*, *45*(7), 2303–2308. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.02.003>
- Fechine, G. J. M., Souto-Maior, R. M., & Rabello, M. S. (2002). Structural changes during photodegradation of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Materials Science*, *37*(23), 4979–4984. <https://doi.org/10.1023/A:1021067027612>
- Frescobol Carioca*. (n.d.). Retrieved January 18, 2024, from <https://parley.tv/initiatives/frescobol-carioca>
- Gardette, J.-L., Colin, A., Trivis, S., German, S., & Therias, S. (2014). Impact of photooxidative degradation on the oxygen permeability of poly(ethyleneterephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, *103*, 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.02.021>
- Gerritse, J., Leslie, H. A., de Tender, C. A., Devriese, L. I., & Vethaak, A. D. (2020). Fragmentation of plastic objects in a laboratory seawater microcosm. *Scientific Reports*, *10*(1), 10945. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67927-1>
- Gewert, B., Plassmann, M. M., & MacLeod, M. (2015). Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environmental Science: Processes & Impacts*, *17*(9), 1513–1521. <https://doi.org/10.1039/C5EM00207A>
- Gewert, B., Plassmann, M., Sandblom, O., & MacLeod, M. (2018). Identification of Chain

- Scission Products Released to Water by Plastic Exposed to Ultraviolet Light. *Environmental Science & Technology Letters*, 5(5), 272–276. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00119>
- Gregory, M. R., & Andrady, A. L. (2003). Plastics in the marine environment. *Plastics and the Environment*, 379–401.
- Guan, M., Jin, H., Wei, W., & Yan, M. (2023). Degradation of polyethylene terephthalate (PET) and polypropylene (PP) plastics in seawater. *DeCarbon*, 1, 100006. <https://doi.org/10.1016/j.decarb.2023.100006>
- Hiraga, K., Taniguchi, I., Yoshida, S., Kimura, Y., & Oda, K. (2019). Biodegradation of waste PET. *EMBO Reports*, 20(11). <https://doi.org/10.15252/embr.201949365>
- Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., & Svendsen, C. (2017). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of The Total Environment*, 586, 127–141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>
- Hurley, C. R., & Leggett, G. J. (2009). Quantitative Investigation of the Photodegradation of Polyethylene Terephthalate Film by Friction Force Microscopy, Contact-Angle Goniometry, and X-ray Photoelectron Spectroscopy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(8), 1688–1697. <https://doi.org/10.1021/am900250q>
- Ioakeimidis, C., Fotopoulou, K. N., Karapanagioti, H. K., Geraga, M., Zeri, C., Papatheodorou, E., Galgani, F., & Papatheodorou, G. (2016). The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach. *Scientific Reports*, 6(1), 23501. <https://doi.org/10.1038/srep23501>
- Jambeck, J. R. et al. (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. In *Science* (pp. 768–771).
- Joshi, S., & Temgire, S. (2022). Life below water and the fate of humanity: with special reference to the efforts by Adidas towards reducing the effects of plastic waste on the marine life. In *Sustainability, Agri, Food and Environmental Research*, (ISSN: 0719-3726) (Vol. 10).
- Kögel, T., Bjørøy, Ø., Toto, B., Bienfait, A. M., & Sanden, M. (2020). Micro- and nanoplastic toxicity on aquatic life: Determining factors. *Science of The Total Environment*, 709, 136050. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136050>
- Krull, U. J., & Thompson, Michael. (2003). Analytical Chemistry. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (pp. 543–579). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00025-9>
- Kumartasli, S., & Avinc, O. (2020). *Sustainability in the Textile and Apparel Industries* (S. S. Muthu & M. A. Gardetti, Eds.). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-38013-7>
- Law, K. L., Morét-Ferguson, S., Maximenko, N. A., Proskurowski, G., Peacock, E. E., Hafner, J., & Reddy, C. M. (2010). Plastic Accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Science*, 329(5996), 1185–1188. <https://doi.org/10.1126/science.1192321>
- López-Fonseca, R., Duque-Ingunza, I., de Rivas, B., Arnaiz, S., & Gutiérrez-Ortiz, J. I. (2010). Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. *Polymer Degradation and Stability*, 95(6), 1022–1028. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.007>
- MacDonald, W. A. (2002). New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation. *Polymer International*, 51(10), 923–930. <https://doi.org/10.1002/pi.917>
- Mar de plástico*. (n.d.). Retrieved June 17, 2024, from <https://revistaplaneta.com.br/mar-de->

plastico-2/

Marine Litter: A Global Challenge. (2009).

Maternal Transfer of Nanoplastics to Offspring in Zebrafish (*Danio Rerio*): A Case Study with Nanopolystyrene (2018).

Mattsson, K., Johnson, E. V., Malmendal, A., Linse, S., Hansson, L.-A., & Cedervall, T. (2017). Brain damage and behavioural disorders in fish induced by plastic nanoparticles delivered through the food chain. *Scientific Reports*, 7(1), 11452. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10813-0>

Min, K., Cuiffi, J. D., & Mathers, R. T. (2020). Ranking environmental degradation trends of plastic marine debris based on physical properties and molecular structure. *Nature Communications*, 11(1), 727. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14538-z>

Moharir, R. V., & Kumar, S. (2019). Challenges associated with plastic waste disposal and allied microbial routes for its effective degradation: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 208, 65–76. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.059>

Nikles, D. E., & Farahat, M. S. (2005). New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Waste: a Review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290(1), 13–30. <https://doi.org/10.1002/mame.200400186>

Park, S. Y., & Kim, C. G. (2019). Biodegradation of micro-polyethylene particles by bacterial colonization of a mixed microbial consortium isolated from a landfill site. *Chemosphere*, 222, 527–533. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.159>

Parley for the Oceans. (n.d.). Retrieved January 18, 2024, from <https://parley.tv/>

Parley Ocean Plastic. (n.d.). Retrieved January 18, 2024, from <https://parley.tv/oceanplastic>

Parolini, M., Ferrario, C., De Felice, B., Gazzotti, S., Bonasoro, F., Candia Carnevali, M. D., Ortenzi, M. A., & Sugni, M. (2020). Interactive effects between sinking polyethylene terephthalate (PET) microplastics deriving from water bottles and a benthic grazer. *Journal of Hazardous Materials*, 398, 122848. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122848>

Paul, D., Goodman, I., & Kroschwitz, J. I. (1985). Polyesters to Poly peptide Synthesis. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 12(2).

R. Skvorčinskienė et al. (2019). *Waste Biomass Valorization*. 10, 3735–3744.

Rabek, Jan. F. (1995). *Polymer Photodegradation*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1274-1>

Rahimi, A., & García, J. M. (2017). Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nature Reviews Chemistry*, 1(6), 0046. <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0046>

Romão, W. (2009). PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 19(2), 121–132.

Rossi, G., Barnoud, J., & Monticelli, L. (2014). Polystyrene Nanoparticles Perturb Lipid Membranes. In *J. Phys. Chem. Lett.* (pp. 241–246).

Sang, T., Wallis, C. J., Hill, G., & Britovsek, G. J. P. (2020). Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions. *European Polymer Journal*, 136, 109873. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109873>

Shaw, D. G., & Day, R. H. (1994). Colour- and form-dependent loss of plastic micro-debris from the North Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 28(1), 39–43. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(94\)90184-8](https://doi.org/10.1016/0025-326X(94)90184-8)

Shea, J. (n.d.). *Ghost Fishing Nets: Invisible Killers in the Oceans*. Retrieved June 17, 2024, from https://www.earthisland.org/journal/index.php/articles/entry/ghost_fishing_nets_invisible

_killers_in_the_oceans/

- Sinha, V., Patel, M. R., & Patel, J. V. (2010). Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 18(1), 8–25. <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0106-7>
- Spinacé, M. A. (2000). *Poli (tereftalato de etileno): reprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização*. Universidade Estadual de Campinas.
- Takahashi, N., Miyanishi, Y., Kato, R., Amimoto, T., Iwamoto, Y., & Takeda, K. (2022). Migration of terephthalate from scraps of poly(ethylene terephthalate) (PET) in water and artificial seawater. *Science of The Total Environment*, 838, 156053. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156053>
- van Emmerik, T., & Schwarz, A. (2020). Plastic debris in rivers. *WIREs Water*, 7(1). <https://doi.org/10.1002/wat2.1398>
- Venkatachalam, S. et al. (2012). *Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate)* (H. E.-D. Saleh, Ed.). InTech. <https://doi.org/10.5772/2748>
- Wabnitz, C., & Nichols, W. J. (2010). Editorial: Plastic Pollution: An Ocean Emergency . *Marine Turtle Newsletter*, 129, 1–4.
- Watt, E., Picard, M., Maldonado, B., Abdelwahab, M. A., Mielewski, D. F., Drzal, L. T., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2021a). Ocean plastics: environmental implications and potential routes for mitigation – a perspective. *RSC Advances*, 11(35), 21447–21462. <https://doi.org/10.1039/D1RA00353D>
- Watt, E., Picard, M., Maldonado, B., Abdelwahab, M. A., Mielewski, D. F., Drzal, L. T., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2021b). Ocean plastics: environmental implications and potential routes for mitigation – a perspective. *RSC Advances*, 11(35), 21447–21462. <https://doi.org/10.1039/D1RA00353D>
- Wayman, C., & Niemann, H. (2021). The fate of plastic in the ocean environment – a minireview. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 23(2), 198–212. <https://doi.org/10.1039/D0EM00446D>
- Webb, H., Arnott, J., Crawford, R., & Ivanova, E. (2012). Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate). *Polymers*, 5(1), 1–18. <https://doi.org/10.3390/polym5010001>
- Wu, B., Wu, H., Xu, S.-M., & Wang, Y.-Z. (2023). Comparative study of the aging degradation behaviors of PET under artificially accelerated and typical marine environment. *Polymer Degradation and Stability*, 217, 110515. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110515>
- X. F. Lu, & J. N. Hay. (2001). Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly (ethylene terephthalate). *Polymer*, 42, 9423–9431.
- Xu, S., Ma, J., Ji, R., Pan, K., & Miao, A.-J. (2020). Microplastics in aquatic environments: Occurrence, accumulation, and biological effects. *Science of The Total Environment*, 703, 134699. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134699>
- Zhang, J., Wang, X., Gong, J., & Gu, Z. (2004). A study on the biodegradability of polyethylene terephthalate fiber and diethylene glycol terephthalate. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(3), 1089–1096. <https://doi.org/10.1002/app.20556>