

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL/USP

EDUARDA DE SOUZA SANTOS

**Polímeros biodegradáveis de fonte renovável de maior relevância industrial: situação
atual de mercado e perspectivas futuras**

LORENA – SP

2020

EDUARDA DE SOUZA SANTOS

**Polímeros biodegradáveis de fonte renovável de maior relevância industrial: situação
atual de mercado e perspectivas futuras**

Monografia apresentada à Escola de Engenharia de Lorena EEL-USP como um dos requisitos obrigatórios para a conclusão do curso de Engenharia Química.

Orientador(a): Profa. Dra. Talita Martins Lacerda

LORENA – SP

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos, Eduarda de Souza
Polímeros biodegradáveis de fonte renovável de
maior relevância industrial: situação atual de mercado
e perspectivas futuras / Eduarda de Souza Santos;
orientadora Talita Martins Lacerda. - Lorena, 2020.
61 p.

Monografia apresentada como requisito parcial
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia
Química - Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo. 2020

1. Polímeros de fontes renováveis. 2. Polímeros
biodegradáveis. 3. Amido. 4. Poli(ácido lático). 5.
Polihidroxialcanoatos. I. Título. II. Lacerda, Talita
Martins, orient.

SANTOS, E. S. Polímeros biodegradáveis de fonte renovável de maior relevância industrial: situação atual de mercado e perspectivas futuras. 2020. 61p. Trabalho de Conclusão de Curso. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

RESUMO

Os materiais poliméricos estão presentes no cotidiano da humanidade nos mais diversos contextos e sua extensa utilização é hoje inevitável. Apesar dos indiscutíveis avanços que os polímeros proporcionaram para o mundo moderno, sua majoritária origem fóssil e o acúmulo de seus resíduos pós-consumo têm motivado o setor produtivo e a sociedade de maneira geral a refletir sobre as consequências ambientais de seu uso indiscriminado. Diante da necessária e igualmente desafiadora evolução da economia para um modelo mais sustentável, os setores de pesquisa e desenvolvimento, tanto industriais quanto acadêmicos, buscam alternativas aos polímeros convencionais baseados na plataforma petroquímica, com objetivo de disponibilizar para o mercado materiais menos agressivos ao meio ambiente. Nesse sentido, os polímeros biodegradáveis de origem renovável tornam-se opções interessantes, mas frequentemente exibem propriedades que limitam suas aplicações. O presente trabalho corresponde a uma revisão bibliográfica que tem como finalidade apresentar os principais polímeros biodegradáveis de origem renovável atualmente produzidos em escala industrial e seus principais desafios para o futuro. Amido, poli(ácido lático) (PLA) e polihidroxialcanoatos (PHAs) foram identificados como materiais de grande relevância nesse contexto, e sua produção e processos de biodegradação foram discutidos. Adicionalmente, informações acerca das principais empresas produtoras, do tamanho do mercado atual e das aplicações mais relevantes às quais estes polímeros são destinados foram apresentadas. Os setores alimentício, agrícola e biomédico foram apontados como os mais promissores para aplicação dos materiais em questão, com alguns exemplos práticos de seu uso. Por fim, foi possível obter um panorama geral sobre os principais desafios relacionados à produção de materiais poliméricos biodegradáveis de fontes renováveis para que a sua distribuição aumente significativamente. Custo, compreensão da biodegradabilidade dos materiais e mudança na consciência ambiental são alguns dos principais desafios a serem superados. Apesar do custo ser um grande fator na disseminação dos polímeros biodegradáveis de fontes de renováveis no mercado, os preços vêm caindo gradativamente e alguns já se aproximam a valores de polímeros convencionais. Portanto, a atenção deve ser direcionada ao entendimento do processo de biodegradação específico de cada material e de seus efeitos no meio ambiente.

Palavras-chave: Resíduos poliméricos; Polímeros de fontes renováveis; Polímeros biodegradáveis; Amido; Poli(ácido lático); Polihidroxialcanoatos.

SANTOS, E. S. **Biodegradable polymers from renewable source of major industrial relevance: current market situation and future perspectives.** 2020. 61p. Undergraduate Final Work. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

ABSTRACT

Polymeric materials are present in the daily life of humanity in the most diverse contexts, and their extensive use is now inevitable. Despite of the undeniable advances that polymers have provided to the modern world, their majority fossil origin and the accumulation of their post-consumer waste has been motivating the productive sector and society in general to reflect on the environmental consequences of their indiscriminate use. In view of the necessary and equally challenging evolution of the economy towards a more sustainable model, the research and development sectors, both industrial and academic, are looking for alternatives to conventional polymers based on the petrochemical platform, with the aim of making materials less aggressive to the environment available to the market.. In this sense, biodegradable polymers from renewable sources has become interesting options, but often it exhibits properties that limits their applications and large-scale production. The present work corresponds to a bibliographic review that aims to present the main biodegradable polymers from renewable sources currently produced on an industrial scale and their main challenges for the future. Starch, polylactic acid (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs) were identified as highly relevant materials in this context, and their production and biodegradation processes were discussed. In addition, information about the main producing companies, the size of the current market and the most relevant applications to which these polymers are destined was presented. Food, agricultural and biomedical sectors were identified as the most promising for the application of the materials in question, with some practical examples of use. Finally, it was possible to obtain an overview of the main challenges related to the production of biodegradable polymeric materials from renewable sources so that their distribution increases significantly. Cost, understanding the biodegradability of materials and changing environmental awareness are some of the main challenges to be overcome. Although cost is a major factor in the dissemination of biodegradable polymers from renewable sources in the market, prices have been gradually falling and some are already approaching the values of conventional polymers. Therefore, attention should be directed to understanding the specific biodegradation process of each material and its effects on the environment.

Keywords: Polymeric waste; Polymers from renewable sources; Biodegradable polymers; Starch; Polylactic acid; Polyhydroxyalkanoates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de materiais poliméricos e suas classificações de acordo com a matéria-prima e a suscetibilidade a processos de biodegradação.....	13
Figura 2 – Reação simplificada de síntese da PCL.....	23
Figura 3 – Reação simplificada de síntese do PBS.....	24
Figura 4 – Monômeros envolvidos na produção do PBAT e sua respectiva estrutura molecular.....	25
Figura 5 – Estruturas moleculares de (a) amilose e (b) amilopectina.....	27
Figura 6 – Estrutura molecular do PLA.....	31
Figura 7 – Representação das formas enantioméricas do ácido láctico.....	31
Figura 8 – Rotas de síntese do PLA.....	33
Figura 9 – Mecanismo de hidrólise das cadeias de PLA	34
Figura 10 – Microscopia de células bacterianas contendo grandes quantidades de PHAs.....	36
Figura 11 – Estrutura molecular geral para os PHAs.	36
Figura 12 – Capacidade de produção global de biopolímeros.....	41
Figura 13 – Volume de produção de polímeros biodegradáveis nos anos de 2019 (dados reais) e 2024 (previsão).	42
Figura 14 – Principais setores de aplicação dos polímeros biodegradáveis.	45
Figura 15 – Produtos descartáveis de uso único fabricados a partir de PHAs.....	46
Figura 16 – Embalagens e itens descartáveis usados no setor alimentício fabricados a base de amido termoplástico.....	47
Figura 17 – Filmes para cobertura de solos de Mater-Bi.....	49
Figura 18 – Sutura absorvível produzidas de PHAs.	50
Figura 19 – Representação genérica de materiais usados para a regeneração de pele e de vasos sanguíneos.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tamanho e teor de amilose em grânulos de amidos de fontes diferentes.....	27
Tabela 2 – Polímeros comerciais biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis.....	43
Tabela 3 – Preços aproximados de polímeros biodegradáveis comerciais e polímeros convencionais.....	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	8
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO.....	8
1.2	OBJETIVO GERAL	10
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
2	METODOLOGIA.....	11
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
3.1	MATERIAIS POLIMÉRICOS	11
3.2	RESÍDUOS E POLUIÇÃO AMBIENTAL	13
3.3	DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS.....	14
3.3.1	Degradação térmica	15
3.3.2	Degradação oxidativa	16
3.3.3	Fotodegradação	16
3.3.4	Degradação hidrolítica.....	17
3.3.5	Biodegradação	17
4	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	21
4.1	PRINCIPAIS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS DE ORIGEM FÓSSIL	22
4.1.1	Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)	22
4.1.2	Polibutileno succinato (PBS)	24
4.1.3	Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)	25
4.2	PRINCIPAIS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS DE ORIGEM RENOVÁVEL ..	26
4.2.1	Amido	26
4.2.1.1	Amido termoplástico	28
4.2.1.2	Biodegradação do Amido Termoplástico	30

4.2.2	Poliácido Láctico (PLA)	31
4.2.2.1	Síntese do PLA	32
4.2.2.2	Biodegradação do PLA.....	33
4.2.3	Polihidroxialcanoatos (PHAs)	35
4.2.3.1	Produção industrial de PHAs.....	38
4.2.3.2	Biodegradação dos PHAs	39
5	PRESENÇA DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E RENOVÁVEIS NO MERCADO ATUAL	40
5.1	CAPACIDADE PRODUTIVA ATUAL E PREVISÃO FUTURA	40
5.2	PRODUTOS REGISTRADOS COMERCIALMENTE.....	42
6	OPORTUNIDADES DE APLICAÇÃO.....	44
6.1	SETOR ALIMENTÍCIO	46
6.2	SETOR AGRÍCOLA	48
6.3	SETOR BIOMÉDICO	49
7	DESAFIOS E PERSPECTIVAS PARA O FUTURO	51
8	CONCLUSÃO.....	53
	REFERÊNCIAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Os polímeros sintéticos revolucionaram a sociedade na primeira metade do século XX por exibirem propriedades como resistência mecânica, leveza, flexibilidade, durabilidade e baixo custo. Até aquele momento, não havia nenhum material que exibisse tais aspectos simultaneamente, o que fez com que os polímeros substituíssem rapidamente metais, vidros e cerâmicas em muitos objetos do uso cotidiano (THAKUR et al., 2018). Entretanto, a maioria dos monômeros usados na fabricação de polímeros, como etileno e propileno, são de origem fóssil, cujo processo de produção envolve a emissão de uma grande quantidade de CO₂ e de outros compostos tóxicos (THAKUR et al., 2018). Adicionalmente, os materiais poliméricos são frequentemente descartados de forma indiscriminada, sendo acumulados em aterros sanitários ou no próprio meio ambiente, e apenas uma pequena fração destes é passível de processos de biodegradação (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

Atualmente, são três os principais destinos dos resíduos poliméricos: o primeiro é a reciclagem (ou reprocessamento), que adia e não evita o descarte final; o segundo é o tratamento térmico, como por exemplo a pirólise, e seus impactos ambientais dependem de como é feita a operação e da respectiva tecnologia de controle de emissão de gases empregada; o terceiro é o descarte, que pode ser feito de maneira controlada, com o uso de aterros sanitários, ou não controlada (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

Devido à preocupação com a poluição ambiental, vários países têm implementado políticas para reduzir o uso de materiais poliméricos e, consequentemente, seus resíduos. A primeira experiência nesse sentido foi realizada na Dinamarca no início dos anos 1990, mas hoje muitos outros países dos cinco continentes estão adotando medidas análogas. Recentemente, Reino Unido e França, por exemplo, implementaram políticas para banir a utilização de objetos descartáveis de uso único como canudos, talheres, pratos e copos (CALABRÒ; GROSSO, 2018).

Neste contexto, pode-se dizer que a sociedade está caminhando, mesmo que lentamente,

para uma economia circular e baseada em materiais de fontes renováveis (frequentemente chamada de bioeconomia), em que os polímeros provenientes de fontes renováveis vêm ganhando espaço como substitutos daqueles provenientes de fontes fósseis (BRODIN et al., 2017). Nesse sentido, pesquisas têm sido direcionadas para o desenvolvimento de materiais poliméricos com impacto ambiental reduzido, isto é, de menor persistência e toxicidade, para prevenir o acúmulo de resíduos e minimizar a poluição. O termo *biopolímero* será usado nesta monografia para fazer referência a essa classe de materiais, mas é importante enfatizar que a origem de um material polimérico não tem nenhuma relação com sua biodegradabilidade: polímeros de fontes fósseis podem ser biodegradáveis e polímeros de fontes renováveis não são necessariamente biodegradáveis (LAMBERT; WAGNER, 2017).

A biodegradação é um processo natural em que os compostos químicos orgânicos são convertidos a moléculas mais simples, minerais ou inorgânicas, e redistribuídos em ciclos elementares, como no ciclo do carbono, do nitrogênio e do enxofre (CHANDRA; RUSTGI, 1998). Assim, polímeros biodegradáveis, que geralmente são biocompatíveis e não deixam resíduos tóxicos no meio ambiente, podem ser úteis em áreas como medicina, agricultura e no setor de embalagens.

Apesar de parecer uma esperança promissora, alguns fatores limitam o uso em larga escala desses materiais. O primeiro deles é que, em alguns casos, as propriedades mecânicas são relativamente inferiores às apresentadas pelos polímeros convencionais. Além disso, muitos são sensíveis a água, e alguns materiais se dissolvem rapidamente ou perdem propriedades mecânicas quando absorvem água. Por fim, devido ao baixo volume de produção e ao custo final do material, há uma restrição na variedade de aplicações (ZHAO; TORLEY; HALLEY, 2008).

O presente trabalho consiste em uma revisão bibliográfica que tem por objetivo explorar o atual mercado dos materiais poliméricos biodegradáveis de origem renovável. Buscou-se dimensionar os benefícios que estes podem trazer a médio e longo prazos, e discutir os principais desafios a serem superados para que sejam consolidados e amplamente disponíveis para substituir parcialmente os polímeros não biodegradáveis e baseados na plataforma petroquímica.

1.2 OBJETIVO GERAL

Apresentar os polímeros biodegradáveis de origem renovável de maior relevância industrial, avaliando sua inserção no mercado de materiais poliméricos e seu potencial de crescimento.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Compreender as principais diferenças entre os biopolímeros do ponto de vista da matéria-prima de origem e do descarte;
- Apresentar alguns polímeros biodegradáveis provenientes de fontes fósseis que tenham relevância industrial;
- Analisar os principais setores de aplicação dos polímeros biodegradáveis de origem renovável e selecionar quais são aqueles que apresentam maior potencial de crescimento;
- Apontar os principais desafios e limitações relacionados à produção desses materiais, que podem ser responsáveis por dificultar a disseminação de seus produtos.

2 METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho foi um estudo exploratório-descritivo por meio de pesquisa bibliográfica (GIL, 2002). Conduziu-se uma análise ampla da literatura científica e de publicações de organizações/associações relacionadas ao mercado de polímeros, e de empresas que estejam produzindo polímeros biodegradáveis em escala industrial.

De início, foram analisados estudos relacionados aos polímeros convencionais, a fim de se levantar o estado destes materiais no contexto atual, sua importância e como seus resíduos impactam o meio ambiente.

Posteriormente, foram analisados quais são os polímeros biodegradáveis disponíveis no mercado e em quais setores são empregados. Desta análise foram selecionados quais polímeros são os mais relevantes do ponto de vista industrial, e quais são as aplicações mais promissoras. Assim, o foco da literatura consultada foi limitado a um grupo menor de materiais.

Por fim, realizou-se uma pesquisa exploratória para identificar as principais empresas que têm atuado no mercado de polímeros biodegradáveis, a fim de definir quais são os principais produtos existentes no mercado atual.

O levantamento bibliográfico foi realizado através de busca em bases de dados acadêmicas e científicas: SCOPUS, Science Direct, Scielo e Google Acadêmico, além de páginas das empresas relacionadas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS

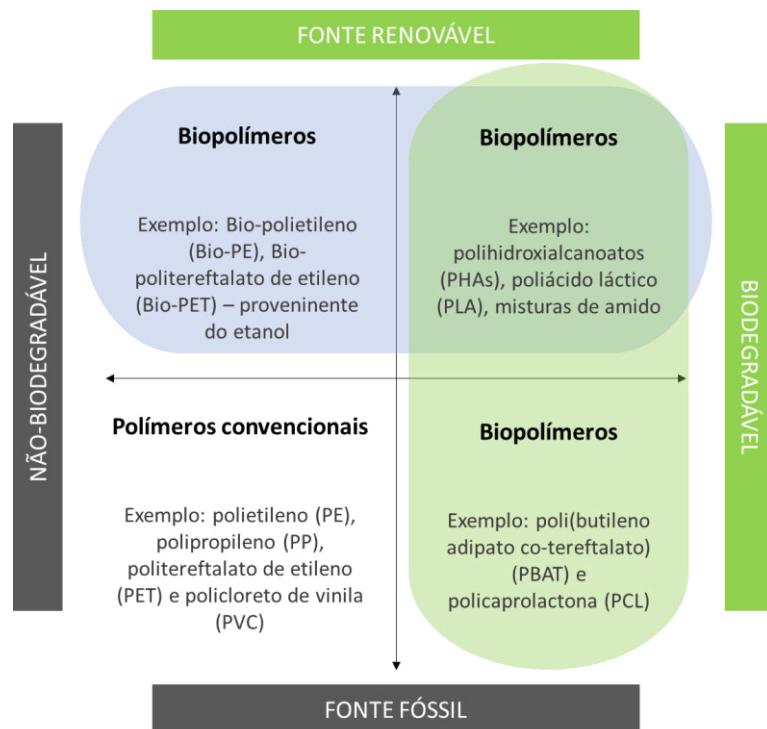
Os polímeros são macromoléculas constituídas por unidades repetitivas denominadas monômeros (CANEVAROLO JR., 2006). Em função da grande versatilidade, os materiais

poliméricos podem oferecer uma ampla variedade de soluções para diferentes necessidades, aplicações e setores. Como consequência, o volume de produção de polímeros tem crescido nos últimos anos e, em 2017, aproximadamente 348 Mt foram produzidas e comercializadas em todo o mundo, com destaque para o continente asiático (50% do volume total, dos quais 29,4% foram produzidos na China), a Europa (18,5% do volume total) e o Tratado Norte-Americano de Livre Comércio (NAFTA, 17,7% do volume total) (ASSOCIATION OF PLASTICS MANUFACTURORS, 2018).

De acordo com o comportamento térmico, os polímeros podem ser classificados como termoplásticos ou termofixos. Polímeros termoplásticos possuem cadeias com ligações intermoleculares não-covalentes, e podem ser moldados diversas vezes e retornar às características anteriores após um decréscimo de temperatura. Já os polímeros termofixos (ou termorrígidos) possuem cadeias conectadas por ligações covalentes, e quando submetidos a um aumento de temperatura ou pressão não podem se tornar fluidos, o que impede o processamento pós-polimerização (CANEVAROLO JR., 2006; GARRISON; MURAWSKI; QUIRINO, 2016).

Outra maneira de classificar os polímeros faz referência à matéria-prima e ao destino dos materiais após o descarte (Figura 1). Nesse sentido, a primeira classe contempla os polímeros convencionais de origem fóssil que podem ser reciclados, mas não sofrem biodegradação. A segunda classe inclui os polímeros de fontes renováveis, produzidos a partir de matérias-primas como soja, milho e cana-de-açúcar, que também podem ser reciclados e não sofrem biodegradação. Na terceira classe estão os polímeros de fontes renováveis e que podem sofrer degradação por ação de microrganismos sob condições específicas ao final de seu ciclo de vida. A quarta classe, menos frequente, é compreendida por polímeros provenientes de fontes fósseis e passíveis de biodegradação (ABIPLAST, 2017). Com exceção da primeira classe, estes materiais podem ser chamados de biopolímeros, pois por serem biodegradáveis, provenientes de fontes renováveis ou ambos (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013), apresentam impacto ambiental reduzido.

Figura 1 – Tipos de materiais poliméricos e suas classificações de acordo com a matéria-prima e a suscetibilidade a processos de biodegradação.



Fonte: adaptado de ABIPLAST (2017).

3.2 RESÍDUOS E POLUIÇÃO AMBIENTAL

Resíduos poliméricos são encontrados em todos os principais oceanos, e no ano de 2010 estimou-se que entre 4 e 12 milhões de toneladas de resíduos tenham sido gerados e lançados no ambiente aquático. A produção global de polímeros entre os anos de 1950 e 2015 foi de aproximadamente 7800 Mt, sendo que metade desse volume foi produzido nos últimos 13 anos. Além disso, somente 30% de todo esse volume ainda está em uso, ou seja 70% são resíduos (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

Comparando diferentes setores industriais, é possível identificar uma grande diferença no tempo médio de uso dos materiais poliméricos. Entre a produção e o descarte, polímeros empregados em construção civil permanecem décadas em uso; embalagens, por outro lado, são descartadas após alguns meses. Este fato se torna particularmente preocupante ao considerar

que o setor de embalagens é o principal destino dos materiais poliméricos e, consequentemente, o maior gerador de resíduos. No ano de 2015, 42% de todo polímero produzido no mundo foi usado para embalagens e 54% dos resíduos poliméricos eram provenientes de embalagens (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Estas são compostas predominantemente de polietileno (PE), polipropileno (PP) e politereftalato de etileno (PET), que são produzidos na grande maioria a partir do petróleo e não são suscetíveis à biodegradação.

3.3 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Os polímeros podem ser degradados por mecanismos de degradação térmica, fotoquímica, oxidativa (podendo ser também foto-oxidativa ou termo-oxidativa), mecânico-química, hidrolítica, catalítica e/ou biológica (KULKARNI; DASARI, 2018; LAYCOCK et al., 2017). As rotas de degradação dos polímeros devem ser atribuídas essencialmente à formação de radicais devido a fenômenos externos (como, por exemplo, temperatura, estresse mecânico e radiação) e às reações subsequentes desses radicais com as macromoléculas do polímero. As espécies radicalares tendem a gerar moléculas estáveis, o que acarreta em mudanças dramáticas na estrutura molecular, como a diminuição da massa molecular média (LA MANTIA et al., 2017). Assim, os processos de degradação incluem várias etapas a partir das quais os polímeros são convertidos a oligômeros e monômeros. A estrutura tridimensional do polímero, a composição química, a massa molecular média e a dispersividade, a natureza e a distribuição dos monômeros na cadeia polimérica são fatores que exercem forte influência nos processos de degradação (ANJU et al., 2020).

Cada polímero tem seu próprio mecanismo de degradação em função da temperatura, da presença de radiação e da ação de outros produtos químicos. Alguns são mais suscetíveis a oxidação e radiação ultravioleta (UV), enquanto outros são mais facilmente degradados por mecanismos de hidrólise (KULKARNI; DASARI, 2018). Os principais tipos de degradação ocorrem por reações químicas, mas existem alguns exemplos de degradação por mudanças físicas, que levam à desestruturação da morfologia do polímero e não a reações em nível molecular (HAWKINS, 1984). Os principais tipos de degradação polimérica ocorrem sob a

influência de temperatura, oxigênio, radiação, água e principalmente microrganismos.

3.3.1 Degradação térmica

A degradação térmica pode ser definida como a perda de propriedades físicas, químicas ou elétricas de um dado polímero pela ação de calor (ANJU et al., 2020; LA MANTIA et al., 2017).

A degradação térmica pura, em atmosfera inerte ou sob vácuo, define a estabilidade térmica de um polímero na ausência de outros efeitos de degradação. Essa propriedade se relaciona com a energia de ligação entre os átomos que constituem as cadeias de polímeros (BILLINGHAM, 2013). Um exemplo de degradação térmica pura é a pirólise, que ocorre na ausência de outros reagentes, como, por exemplo, o oxigênio. Porém, na prática, a degradação térmica geralmente é o resultado da combinação dos efeitos da pirólise e da termo-oxidação (HAWKINS, 1984).

Geralmente, as reações de degradação por energia térmica envolvem mecanismos de despolimerização e de substituição. As reações de despolimerização ocorrem pela quebra da cadeia polimérica principal, que forma um produto intermediário que é similar ao polímero, sendo possível distinguir suas unidades monoméricas (KULKARNI; DASARI, 2018). Nesse caso, ocorre quebra das ligações entre as moléculas do polímero e liberação de oligômeros e unidades monoméricas (ANJU et al., 2020).

A degradação térmica não é tão significativa para os casos de polímeros submetidos a longo tempo de uso, pois estes têm contato com o ar atmosférico e, portanto, as reações oxidativas são mais predominantes. Porém, exerce um importante papel na determinação do tipo de processamento a ser adotado (BILLINGHAM, 2013).

3.3.2 Degradação oxidativa

É a deterioração do polímero na presença de oxigênio atmosférico. O processo de oxidação é principalmente afetado pelas condições do ambiente (radiação, água, poluentes, microrganismos, etc.), pelas propriedades físico-químicas do polímero e pela presença de substâncias antioxidantes (ANJU et al., 2020). Trata-se de uma reação tipicamente muito lenta entre o polímero sólido, na maioria das vezes semi-cristalino, e o gás (HAWKINS, 1984).

Considerando a degradação por oxidação, a termo-oxidação merece destaque, já que os polímeros são, na maioria das vezes, processados sob altas temperaturas (ANJU et al., 2020). Também é possível a ocorrência da foto-oxidação pela ação concomitante de radiação UV, a qual se limita a reações na superfície do polímero (HAWKINS, 1984).

3.3.3 Fotodegradação

Na presença de luz do sol ou de outras fontes de radiação, os polímeros podem sofrer degradação e serem convertidos a formas fisicamente ou quimicamente instáveis, com a consequente perda de suas propriedades mecânicas. A degradação dos polímeros por absorção de radiação visível, ultra-violeta ou infravermelha na presença de oxigênio é chamada de foto-oxidação (ANJU et al., 2020).

Muitos polímeros são sensíveis a luz, e para qualquer reação fotoquímica ser iniciada deve seguir algumas condições: a luz deve ser absorvida pela molécula reativa ou por alguma impureza; o fóton absorvido deve ter energia suficiente para desencadear a quebra de ligações; e a molécula excitada deve preferencialmente usar a energia absorvida para o rearranjo da nuvem eletrônica ao invés de perder essa energia de outras maneiras (BILLINGHAM, 2013).

3.3.4 Degradação hidrolítica

Os polímeros degradados por mecanismos hidrolíticos são aqueles cujas ligações nas cadeias principais são sensíveis à presença de água. Nesse caso, a água permeia as cadeias do polímero causando um inchaço, e então as ligações são rompidas por reações químicas. O tempo de degradação depende da natureza da ligação química, da absorção da água, da solubilidade e da estabilidade dos monômeros (ANJU et al., 2020). A hidrólise pode ocorrer somente se o polímero possuir grupos funcionais capazes de reagir com água e se a água tiver acesso a esses grupos. Muitos dos polímeros comerciais são considerados altamente estáveis em água porque são geralmente semi-cristalinos, insolúveis, e hidrofóbicos, absorvendo apenas mínimas quantidades de água (BILLINGHAM, 2013).

Os polímeros sintetizados por reações de condensação são particularmente suscetíveis a degradação por hidrólise. A hidrólise pode ser catalisada por ácidos, bases, enzimas, e catalisadores metálicos. Poliamidas, poliésteres, policarbonatos e polissacarídeos são classes de polímeros comerciais que podem se degradar por hidrólise (HAWKINS, 1984).

3.3.5 Biodegradação

A biodegradação pode ser definida como um processo químico sob o qual microrganismos disponíveis no ambiente convertem materiais em componentes mais simples, que serão mineralizados e redistribuídos nos ciclos elementares como do carbono, nitrogênio e enxofre (CHANDRA; RUSTGI, 1998; EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018).

O termo biodegradação é aplicado a polímeros que são degradados, obrigatoriamente, pela ação de microrganismos em um intervalo de tempo e em um ambiente específico (NIAOUNAKIS, 2015). Os dois componentes essenciais da biodegradação são o material a ser degradado, que deve ser uma fonte de nutrientes para o microrganismo, e o tempo de degradação, que deve ser curto e, em geral, não ultrapassar seis meses (GREENE, 2014). A biodegradação de materiais poliméricos envolve a clivagem de ligações covalentes da cadeia

principal, o que pode acontecer a partir de mecanismos abióticos (como a hidrólise química) e/ou mecanismos bióticos (como as reações catalisadas por enzimas) (NAIR; LAURENCIN, 2007). A total degradação do polímero geralmente requer combinações dos dois processos (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013). Além disso, a maior parte dos polímeros resistentes à hidrólise química são também resistentes à biodegradação, já que as enzimas operam em meio aquoso (BILLINGHAM, 2013).

Existem inúmeros organismos que produzem enzimas capazes de degradar materiais poliméricos, com destaque para as bactérias, os fungos e as algas (LAYCOCK et al., 2017). De acordo com a literatura, a biodiversidade desses microrganismos não é a mesma sob diferentes condições de ambientes. Solos e ambientes de compostagem apresentam maior diversidade de microrganismos do que ambientes marinhos (EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2017).

Espécies de fungos e bactérias foram isolados do solo, compostagem, água do mar, água de rio e outros ambientes. No solo, as bactérias dos gêneros *Amycolatopsis* e *Streptomyces* foram as mais comuns e dentre os fungos os gêneros mais encontrados foram *Aspergillus*, *Fusarium* e *Penicillium*. Também foram encontradas outras espécies de bactérias dos gêneros *Paenibacillus*, *Pseudomonas*, *Bacillus* e *Bulkholderia* em diferentes tipos de solos, as quais também conseguem degradar polímeros. Nos sistemas aquáticos, as bactérias foram os principais microrganismos encontrados, algumas delas dos gêneros *Pseudomonas*, *Bacillus* e *Streptomyces* (EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2017).

Devido à baixa solubilidade em água e ao tamanho das cadeias de polímero, os microrganismos não são capazes de transportar esses materiais diretamente para suas células, onde acontece a maior parte dos processos bioquímicos. Ao invés disso, os microrganismos excretam enzimas para que estas realizem a despolimerização em um ambiente extracelular. Se a massa molecular do polímero for suficientemente reduzida, gerando intermediários solúveis em água, estes podem ser transportados para dentro das células do microrganismo e utilizados em suas vias metabólicas (MÜLLER, 2002). Além disso, as enzimas são muito grandes para penetrar profundamente o material polimérico, portanto, geralmente, agem somente em sua superfície, o que, consequentemente, faz com que o processo corresponda a uma erosão superficial (MÜLLER, 2002).

Um mecanismo geral da biodegradação de polímeros compreende as seguintes etapas (AHMED et al., 2018; LAYCOCK et al., 2017):

- 1- Adesão do microrganismo à superfície do polímero;
- 2- Excreção das enzimas;
- 3- Ação enzimática na superfície do polímero;
- 4- Quebra das ligações covalentes das cadeias macromoleculares;
- 5- Formação de fragmentos de menor massa molar (oligômeros);
- 6- Dissolução dos fragmentos e subsequente erosão da superfície;
- 7- Absorção dos fragmentos solúveis pelo microrganismo e crescimento de biomassa, que levará à produção de energia.

Embora a redução do tamanho das cadeias poliméricas pelas enzimas é, em muitos casos, um processo primário de biodegradação, fatores abióticos podem também agir no polímero. Esses efeitos incluem hidrólise química, degradação térmica e oxidação ou cisão das cadeias por ação de radiação (fotodegradação). Portanto, inicialmente as cadeias poliméricas podem sofrer uma etapa de degradação primária por esses outros fatores, reduzindo a massa molecular média e podendo, assim, ser assimiladas pelo microrganismo. No caso, as reações mais comuns são de hidrólise ou cisão oxidativa, que podem ser ou não auxiliadas por enzimas (MATSUMURA, 2005). Devido à coexistência de fatores bióticos e abióticos, o mecanismo geral de degradação também pode ser referido como degradação no meio ambiente (MÜLLER, 2002).

A degradação enzimática dos polímeros em um ambiente aquoso controlado, mesmo que complexo, é ainda relativamente previsível. Em contraste, a biodegradação no meio ambiente se torna muito mais complexa devido à sinergia de efeitos (LAYCOCK et al., 2017). Muitos estudos foram conduzidos para investigar a biodegradabilidade dos polímeros biodegradáveis sob condições de ambiente diferentes, como solos, sistemas de compostagem, ambientes marinhos e outros ambientes aquáticos (EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2017).

A compostagem envolve a decomposição aeróbica controlada da matéria orgânica, que resulta em um produto final orgânico relativamente estável chamado húmus (LOHRI et al., 2017). Este processo propicia uma grande taxa de biodegradação e desintegração em um pequeno intervalo de tempo (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013). A grande diferença entre polímero biodegradável e compostável se dá devido aos requisitos para se considerar um polímero como compostável. Além de ser convertido a dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, para ser compostável o material deve preencher outros critérios como possuir compatibilidade com

o processo de compostagem, não ter efeito negativo na qualidade do composto, e apresentar uma taxa de degradação semelhante a outros materiais compostáveis conhecidos, sem deixar algum tipo de resíduo visível ou tóxico. Se trata de um ambiente com condições controladas e com a presença de grupo misto de microrganismos e, dependendo destas condições (compostagem doméstica ou industrial), podem existir diferenças na biodegradação dos materiais envolvidos (EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2017).

Por geralmente possuir uma vasta biodiversidade de microrganismos, a biodegradação em solo é mais favorável do que, por exemplo, em ambientes marinhos, que exibem condições aeróbicas e temperaturas mais baixas. Pesquisas apontam que a maior biodegradação nesses ambientes ocorre na interface água-sedimento, e entre os fatores que influenciam as taxas de degradação pode-se citar a temperatura da água, que varia de acordo com o período do ano, a natureza nos microrganismos presentes em cada oceano, e a forma de apresentação do polímero descartado, sendo que filmes degradam mais rapidamente devido à maior área de superfície (EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2017).

Os fatores ambientais exercem influência na degradação, bem como na população de microrganismos disponíveis e em suas atividades. Parâmetros como umidade, temperatura, pH, salinidade, presença ou ausência de oxigênio e fornecimento de diferentes nutrientes têm importantes efeitos na degradação e na atividade dos microrganismos. Outro fator relevante é a complexidade dos materiais poliméricos no que diz respeito a suas possíveis estruturas e composições. Em vários casos, os polímeros não consistem simplesmente de somente um componente químico homogêneo, mas sim de diferentes polímeros (blendas) e/ou de misturas de aditivos de baixa massa molecular (como, por exemplo, plastificantes). Além disso, copolímeros e polímeros reticulados também são possíveis. Polímeros de diferentes configurações, ainda que apresentem a mesma composição, podem influenciar diretamente a acessibilidade das enzimas ao material (MÜLLER, 2002). Modificações na composição pela adição de componentes com alto teor de açúcar solúvel, por exemplo, podem melhorar a biodegradabilidade dos polímeros, enquanto que modificações que promovem ganhos de propriedades mecânicas, como adição de fases dispersas para a produção de compósitos, em geral desfavorecem o processo de biodegradação (EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2017).

4 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polímeros biodegradáveis podem ser classificados de acordo com seu material de origem, isto é, renovável ou petroquímico, ou de acordo com seu método de produção. Destacam-se aqui a síntese química convencional a partir de monômeros renováveis ou não renováveis e a extração direta a partir da biomassa (vegetal ou microbiológica). Também é possível produzir materiais parcialmente biodegradáveis a partir de misturas físicas de dois polímeros (blendas poliméricas) (PANTANI; TURNG, 2015).

Um produto proveniente de fonte renovável, reciclável, biodegradável, com viabilidade comercial e com aceitação ambiental é definido como um produto de fonte renovável sustentável (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002). A substituição de polímeros de fontes fósseis por aqueles de fontes renováveis tende a reduzir a pegada de carbono em nível de produção. Porém, para aqueles que também são biodegradáveis, é necessário que se avalie seus aspectos sustentáveis em termos de gestão de resíduos. É muito importante que a gestão desses resíduos considere as propriedades e condições de processamento de cada material ao invés de ter somente um plano de gestão de resíduos geral para todos os materiais, a fim de evitar que não se adicione ao problema de poluição ambiental a biodegradação descontrolada (RAMESHKUMAR et al., 2020). O problema da sustentabilidade de cada material específico é complexo e vários parâmetros devem ser considerados, incluindo a matéria-prima, a energia consumida durante a conversão do material polimérico e a avaliação do ciclo de vida desde a produção até o momento de descarte ou reciclagem (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002).

A gestão sustentável de resíduos é desafiadora, já que alguns polímeros são projetados para sofrer biodegradação somente em condições específicas, criando assim grandes efeitos nocivos quando descartados em ambientes não ideais. Assim, o desenvolvimento de materiais capazes de sofrer biodegradação completa e rápida em qualquer ambiente é desejável. Porém, os principais avanços nesse sentido ainda se encontram em escala de laboratório, aumentando a necessidade de que planos de ação concretos sejam estabelecidos para favorecer o descarte correto e, consequentemente, a degradação dos materiais poliméricos que já são produzidos em escala industrial e estão presentes no mercado (RAMESHKUMAR et al., 2020).

Os polímeros biodegradáveis discutidos nesse trabalho compreendem aqueles que

apresentam maior relevância no mercado atual. Apesar do foco estar direcionado aos polímeros biodegradáveis que são provenientes de fontes renováveis, alguns polímeros biodegradáveis de fontes fósseis também serão brevemente apresentados devido à sua comercialização em escala industrial e por muitas vezes estarem presentes em blendas com outros materiais.

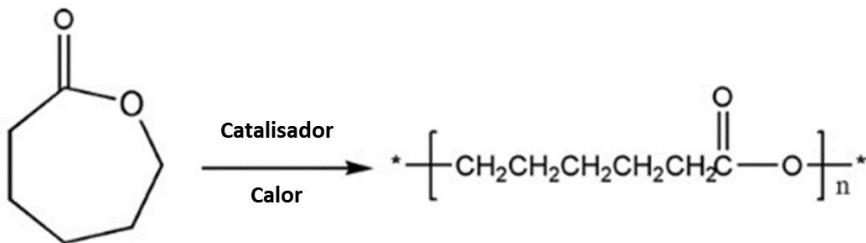
4.1 PRINCIPAIS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS DE ORIGEM FÓSSIL

Dentre os polímeros incluídos neste grupo, os mais representativos estão na classe dos poliésteres alifáticos, como a poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e o polibutileno succinato (PBS), que são produzidos em escala industrial. Além disso, com o intuito de melhorar as propriedades de uso dos poliésteres alifáticos, materiais que combinam a biodegradabilidade destes com o bom desempenho mecânico de poliésteres aromáticos foram desenvolvidos, sendo o copolímero mais representativo dessa classe o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) (RUDNIK, 2010).

4.1.1 Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)

Poli(ϵ -caprolactona) ou somente policaprolactona é um poliéster linear semicristalino produzido a partir de mecanismo de polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona (Figura 2), uma lactona de sete carbonos de baixo custo (NAIR; LAURENCIN, 2007; RUDNIK, 2010).

Figura 2 – Reação simplificada de síntese da PCL.



Fonte: adaptado de Jiang e Zhang (2013).

A PCL corresponde a um material biodegradável e não tóxico, e a um candidato promissor para aplicações em sistemas de liberação controlada de fármacos (RUDNIK, 2010). A PCL é altamente processável, solúvel em uma variedade de solventes orgânicos e pode formar blendas miscíveis com uma grande variedade de polímeros. É frequentemente empregada como componente de blendas biodegradáveis para diminuir a temperatura de transição vítreia (T_g) e aumentar a hidrofobicidade dos materiais finais (ENDRES; SIEBERT-RATHS, 2011a).

Sua biodegradação é mais lenta do que outros poliésteres biodegradáveis na maior parte dos ambientes. O mecanismo de degradação mais aceito na literatura tem início com a hidrólise da cadeia polimérica a um intermediário, que por sua vez é oxidado até entrar no ciclo do ácido cítrico (ciclo de Krebs) (MATSUMURA, 2005), gerando dióxido de carbono e água como produtos finais de degradação (ENDRES; SIEBERT-RATHS, 2011a).

O polímero sofre a degradação hidrolítica devido à presença de ligações éster passíveis de hidrólise, porém, a taxa de degradação é considerada baixa (2-3 anos) (NAIR; LAURENCIN, 2007). Copolímeros foram desenvolvidos com o intuito de acelerar essa taxa, como é o caso de copolímeros de caprolactona com D,L/lactídeo (PLATT, 2006). Blendas de PCL com outros polímeros biodegradáveis como polihidroxibutirato (PHB), poli(ácido lático) (PLA), e amido também são frequentemente reportadas na literatura (RUDNIK, 2010).

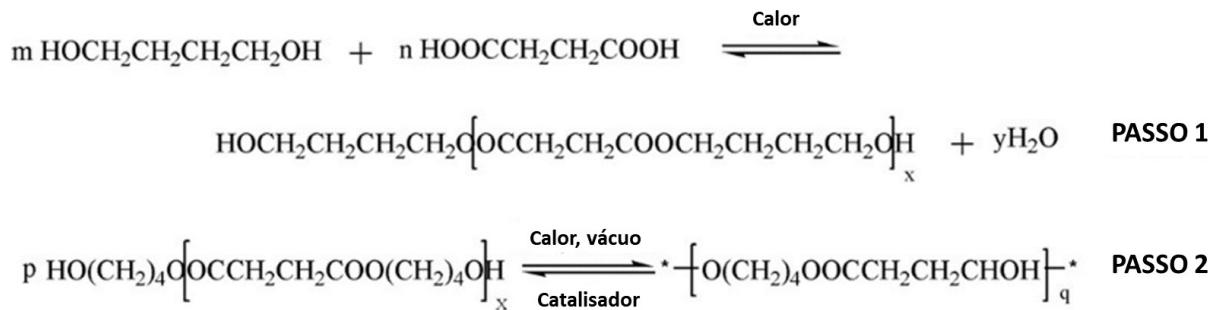
Os principais produtores de PCL atualmente incluem a Basf, com o CapromerTM, a Daicel Chemtech Inc., com o Placel, e a Ingevity, com o CAPA[®], usado extensivamente em embalagem de alimentos e engenharia de tecidos (DECISION DATABASES, 2020). Anteriormente a marca CAPA[®] era de propriedade intelectual da Perstop (JIANG; ZHANG, 2013).

4.1.2 Polibutileno succinato (PBS)

O PBS é um polímero promissor sintetizado quimicamente por mecanismo de policondensação do 1,4-butanodiol com o ácido succínico (RUDNIK, 2010). É um polímero termoplástico semi-cristalino, que exibe propriedades mecânicas semelhantes às do polietileno e do polipropileno (VROMAN; TIGHZERT, 2009).

O mecanismo de polimerização se dá em duas etapas (Figura 3). Primeiramente, a esterificação ocorre entre o diácido e o diol, e então, a policondensação ocorre sob alta temperatura para formar o PBS de alta massa molecular (JIANG; ZHANG, 2013).

Figura 3 – Reação simplificada de síntese do PBS.



Fonte: adaptado de Jiang e Zhang (2013).

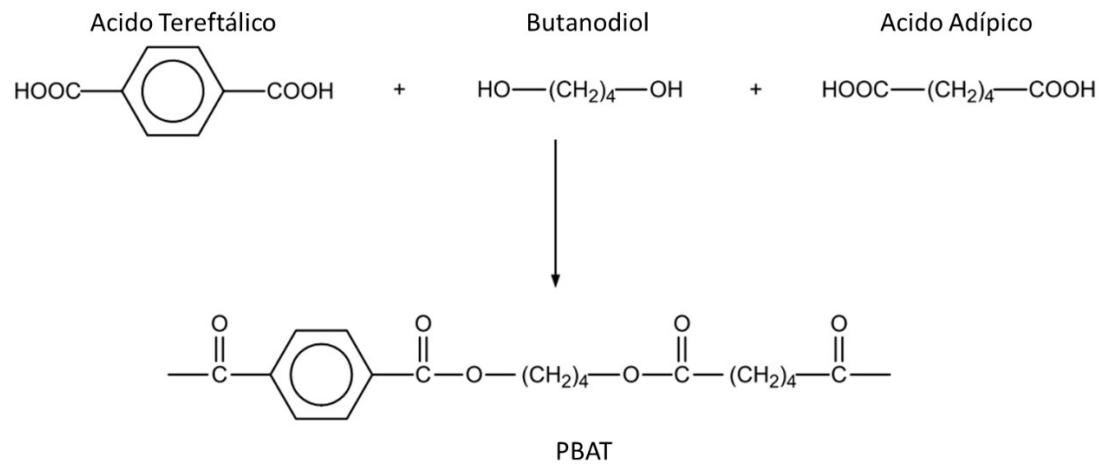
No que diz respeito à degradação, o PBS pode sofrer hidrólise enzimática, e microrganismos como o *Amycolatopsis* e *Bacillus* foram identificados como capazes de degradá-lo (MATSUMURA, 2005).

Atualmente é PBS é comercializado com a marca BionolleTM da Showa Denko, e BioPBSTM da PTT MCC Biochem (FUTURE MARKET INSIGHTS, 2020).

4.1.3 Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)

Uma grande quantidade de poliésteres ou copoliésteres alifáticos biodegradáveis têm sido desenvolvidos, mas frequentemente apresentam propriedades mecânicas inferiores em relação aos análogos não biodegradáveis. Assim, copoliésteres alifáticos-aromáticos foram desenvolvidos a partir de misturas de monômeros aromáticos (geralmente derivados do ácido tereftálico) e alifáticos. O copoliéster mais estudado nesse contexto é o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), obtido pela policondensação entre 1,4-butanodiol e uma mistura dos ácidos adípico e tereftálico (Figura 4) (VROMAN; TIGHZERT, 2009).

Figura 4 – Monômeros envolvidos na produção do PBAT e sua respectiva estrutura molecular.



Fonte: adaptado de Endres e Siebert-Raths (2011).

O PBAT apresenta boas propriedades mecânicas e térmicas em concentrações de ácido tereftálico acima de 35%, porém a taxa de biodegradação pode cair rapidamente se as concentrações forem acima de 55% (VROMAN; TIGHZERT, 2009).

O PBAT se degrada completamente no solo, no ambiente aquoso e sob condições de compostagem e anaeróbicas. É degradado em vários oligômeros alifáticos e aromáticos sob ação de microrganismos do gênero *Thermomonospora*, e no final do processo pode-se detectar a

presença de ácido adípico, ácido tereftálico e 1,4-butanodiol (MATSUMURA, 2005). Atualmente, esses polímeros são utilizados principalmente em embalagens e na agricultura (JIANG; ZHANG, 2013).

Dentre os produtores atuais, merecem destaque a Lotte Finni Chemical Co. com a marca Enpol, a Eastman com o Eastar™, e a Jinhui Zhaolong High Technology, com o Ecoworld® (MARKET RESEARCH FUTURE, 2020).

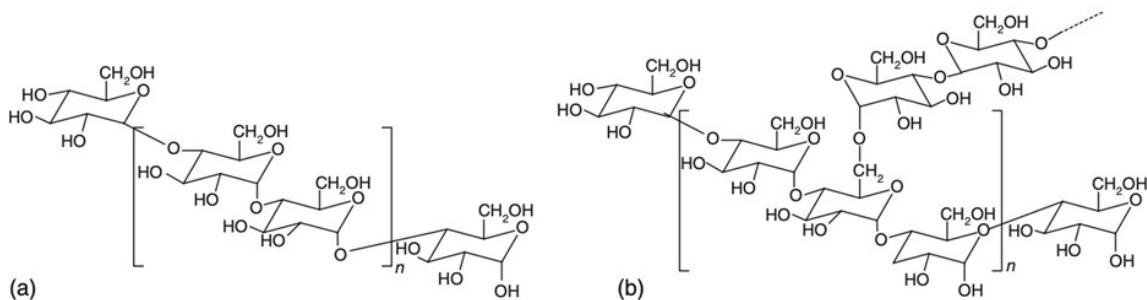
4.2 PRINCIPAIS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS DE ORIGEM RENOVÁVEL

Dentre os polímeros biodegradáveis disponíveis, o amido, o poli(ácido láctico) (PLA) e os polihidroxialcanoatos (PHAs) são os mais interessantes do ponto de vista comercial porque podem ser processados por técnicas convencionais, apresentam propriedades funcionais satisfatórias e são produzidos em escala industrial com preços competitivos (PANTANI; TURNG, 2015).

4.2.1 Amido

O amido é um polissacarídeo armazenado no interior das células das plantas como uma forma de reserva energética. Está presente principalmente em cereais, raízes e tubérculos (GLITTENBERG, 2012). Entre as principais culturas usadas para sua produção pode-se citar batata, milho e arroz, em que o amido é armazenado em forma de grânulos que variam em tamanho e composição. É composto de uma mistura de duas substâncias, a amilose e a amilopectina (Figura 5) (CHANDRA; RUSTGI, 1998; RUDNIK, 2010).

Figura 5 – Estruturas moleculares de (a) amilose e (b) amilopectina.



Fonte: Carvalho (2008).

Em geral, a amilose, porção linear do polímero, compõe cerca de 20% do grânulo e a parte ramificada, amilopectina, compõe o restante, o que varia enormemente em função da matéria-prima (Tabela 1). A amilose é solúvel em água fervente, já a amilopectina é insolúvel em água fervente, mas ambas podem ser hidrolisadas por enzimas (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

Tabela 1 – Tamanho e teor de amilose em grânulos de amidos de fontes diferentes.

Fonte	Diametro (μm)	Teor de amilose (wt%)
Milho	5 – 25	28
Milho Ceroso	5–25	~0
Fontes de alto teor de amilose	5–35	55~85
Mandioca	5–35	16
Batata	15–100	20
Trigo	20–22	30
Arroz	5/3–8	20–30
Banana	26–35	9–13

Fonte: adaptado de Carvalho (2008).

As propriedades mecânicas do amido são influenciadas por sua origem, mais especificamente, pela proporção de amilose e amilopectina. Materiais ricos em amilopectina apresentam um comportamento dúctil, enquanto aqueles majoritariamente compostos de amilose são frágeis (SAIAH; GATTIN; SREEKUMAR, 2012).

4.2.1.1 *Amido termoplástico*

O amido é um material muito versátil para a tecnologia de polímeros. Pode ser convertido em insumos químicos como etanol, acetona e ácidos orgânicos usados na produção de polímeros sintéticos. A principal forma de utilização direta do amido como polímero é o amido plastificado ou amido termoplástico (CARVALHO, 2008).

O amido *in natura* não é diretamente aplicável para processamento e os filmes de amido puro são frágeis e absorvem umidade. Logo, para comercialização, amido e plastificantes são processados sob ação de temperatura e cisalhamento em uma extrusora, produzindo o amido termoplástico (NAKAJIMA; DIJKSTRA; LOOS, 2017). O termo amido termoplástico descreve um material amorfo composto de amido gelatinizado contendo um ou mais plastificantes (CARVALHO, 2008).

O plastificante mais comumente empregado na produção do amido termoplástico é a água, porém, quando usada sozinha, instabilidades no processo podem ser observadas devido à sua evaporação. Produtos produzidos a partir de amido termoplástico contendo somente água como plastificante geralmente apresentam baixas propriedades mecânicas, e uma estratégia para melhorá-las é a adição de outros plastificantes compatíveis com o amido, como o glicerol e o sorbitol. A busca por novos métodos de plastificação e, consequentemente, o entendimento de seus efeitos na estrutura e nas propriedade do material após extrusão, são estratégias que vem sendo conduzidas para aumentar a gama de aplicações dos materiais baseados em amido (XIE et al., 2014). Dependendo do tipo de plastificante, as propriedades finais do amido termoplástico podem se diferenciar, mas, em geral, aumentam a flexibilidade e a instabilidade através da redução das interações intermoleculares entre as cadeias (BELÉN; ENCALADA; PROAÑO,

2018)

Há que se mencionar que o amido termoplástico é muito utilizado na composição de blendas com outros polímeros, e quando estes não são biodegradáveis o material final passa a ser considerado apenas parcialmente biodegradável já que a degradação deve-se ao teor de amido (LAMBERT; WAGNER, 2017). As blendas com amido são produzidas principalmente com duas finalidades, a primeira, e provavelmente mais importante, é melhorar suas resistência a água e seu desempenho mecânico, enquanto a segunda é associá-lo a outros polímeros com o objetivo de conferir biodegradabilidade e/ou diminuir os custos do material final (CARVALHO, 2008). A associação do amido com outros polímeros que também são biodegradáveis, como, por exemplo, a PCL, melhora as taxas de degradação do material final, já que a degradação inicial do amido aumenta a área de superfície da PCL disponível para a reação enzimática (SAIAH; GATTIN; SREEKUMAR, 2012).

De acordo com trabalhos descritos na literatura, o maior potencial de consolidação do amido em materiais comerciais está na confecção de blendas com outros polímeros biodegradáveis e de nano(compósitos) de amido-argila para aplicações em embalagens (LAMBERT; WAGNER, 2017).

A discussão sobre o uso de materiais como amido e outros tipos de biomassa para finalidades industriais como, por exemplo, no mercado de polímeros, é geralmente associada à competição com o setor alimentício. Porém, atualmente a área de plantio e a quantidade de biomassa necessária para produção de polímeros de fontes renováveis não exerce um papel relevante comparado a outros setores e, portanto, não representa uma ameaça (CARUS; PORC; CHINTHAPALLI, 2020). Alimento suficiente é produzido para abastecer a população mundial, e ainda, infelizmente, aproximadamente um terço dessa produção é desperdiçada a cada ano. O uso da terra para produção de materiais industriais representa somente 2% de toda a área utilizada pela agricultura global, sendo a maior parte utilizada para pastos e cultivo de alimentos e ração. Além disso, a parcela de terra utilizada no cultivo de matérias-primas para a indústria de polímeros é de apenas 0,016% e, mesmo com previsão de crescimento para 2024, totalizaria somente 0,021% (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2020a).

4.2.1.2 Biodegradação do Amido Termoplástico

O amido é nutriente para vários organismos vivos, e corresponde a um material que sofre rápida biodegradação. Além disso, a água pode ser absorvida facilmente pelas macromoléculas de amido, resultando na desintegração do material por solubilidade parcial, e tornando-o ainda mais suscetível a degradação enzimática (SHANKS; KONG, 2012). As ligações $\alpha(1 \rightarrow 4)$ presentes tanto na amilose quanto na amilopectina são clivadas pela ação de enzimas do grupo das amilases, enquanto as ligações $\alpha(1 \rightarrow 6)$ presentes na amilopectina são clivadas pela ação de enzimas do grupo das glicosidases (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

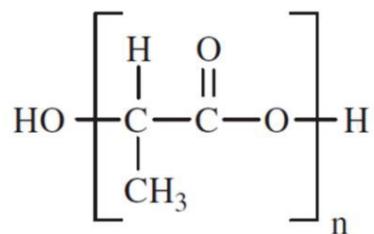
Na prática, o amido geralmente está associado a outros materiais em sua comercialização, seja por meio de modificações químicas, uso de plastificantes ou associação com outros polímeros para a produção de blendas. Experimentos foram conduzidos de modo a entender a influência de modificações químicas na molécula de amido, e comparou-se a biodegradação do amido termoplástico *in natura* com amidos termoplásticos que passaram por processos de oxidação em condições controladas de compostagem. Após 56 dias, a porcentagem de biodegradação para o amido termoplástico sem oxidação foi de 73%, e valores de 45% e 6% de biodegradação foram calculados para amidos com graus de 50% e 95% de oxidação, respectivamente. A oxidação, nesse experimento, foi quantificada pela presença de grupo funcional carbonila nas cadeias de amido (DU et al., 2008). A adição de aditivos também é um fator que exerce influência na biodegradabilidade do amido termoplástico, e a adição de glicerol, ureia e cloreto de sódio durante o processo de gelatinização do amido resultam em diferentes taxas de biodegradação (YU et al., 1999).

Estudos relacionados a blendas de amido com outros polímeros biodegradáveis, principalmente PLA e PCL, mostraram que quanto maior o teor de amido na blenda maior é a taxa de biodegradação (BELÉN; ENCALADA; PROAÑO, 2018) já que o componente amido é degradado pelos microrganismos mais rapidamente que os outros polímeros sintéticos (LEJA; LEWANDOWICZ, 2010).

4.2.2 Poliácido Láctico (PLA)

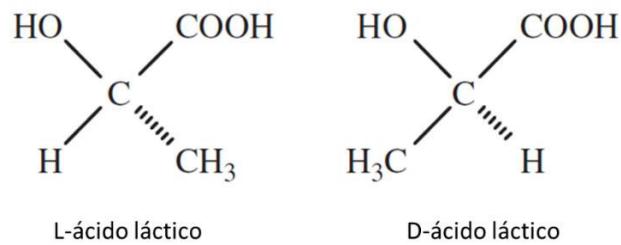
O PLA é um poliéster termoplástico linear e alifático (Figura 6) proveniente do ácido láctico, que pode ser produzido via síntese química ou fermentação (RUDNIK, 2010). O ácido láctico é uma molécula solúvel em água que exibe duas formas enantioméricas (D e L) (CASALINI et al., 2019), como representadas na Figura 7. Dentre os polímeros biodegradáveis, o PLA é o mais importante do ponto de vista industrial, e tem sido extensivamente estudado para uma rede ampla de aplicações (GARRISON; MURAWSKI; QUIRINO, 2016).

Figura 6 – Estrutura molecular do PLA.



Fonte: Rudnik (2010).

Figura 7 – Representação das formas enantioméricas do ácido láctico.



Fonte: Adaptado de Rudnik (2010).

O PLA pode ser produzido a partir de ambas as formas puras, resultando em dois

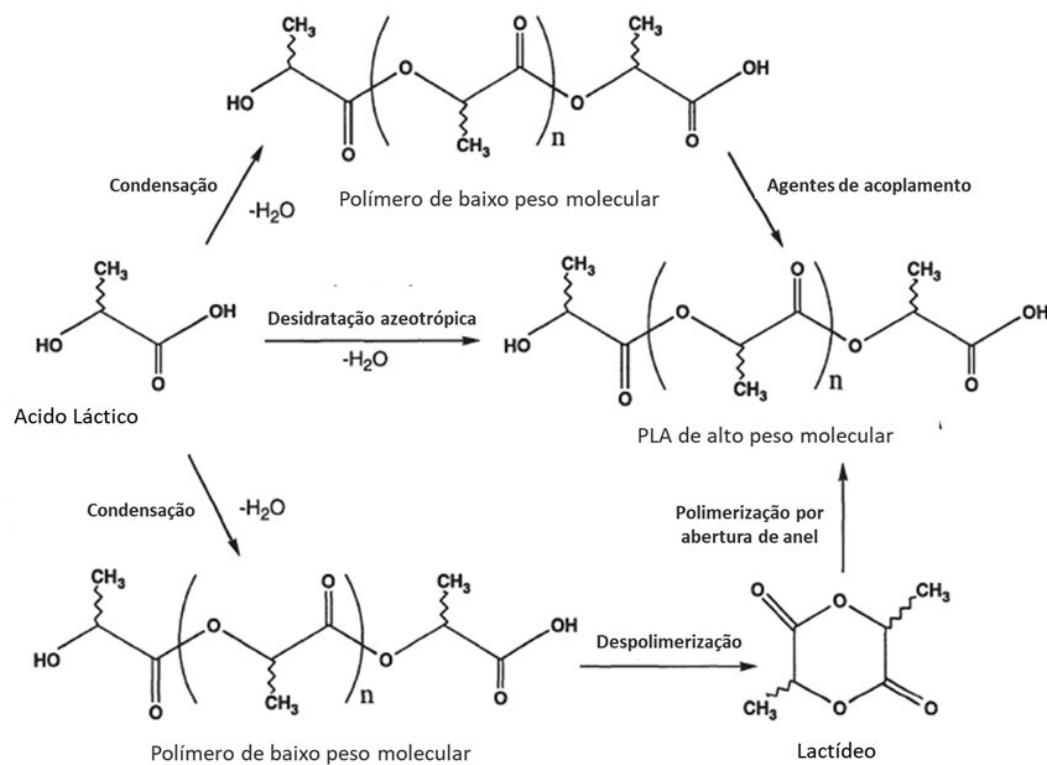
polímeros diferentes, o poli(L-ácido láctico) (PLLA) e o poli(D-ácido láctico) (PDLA), como também a partir da mistura das duas formas, resultando no copolímero poli(D,L-ácido láctico) (PDLLA). A estereoquímica tem impacto relevante nas propriedades do material final, já que o PLLA é um polímero semi-cristalino enquanto o PDLLA é um polímero amorfo, o que faz com que tenham taxa de degradação diferentes (CASALINI et al., 2019).

4.2.2.1 *Síntese do PLA*

A síntese do PLA (Figura 8) pode ocorrer por dois mecanismos principais: (1) polimerização por condensação e (2) polimerização por abertura de anel (CASALINI et al., 2019; DIVAKARA SHETTY; SHETTY, 2019), que são descritos a seguir. Outras rotas sintéticas como a desidratação azeotrópica e polimerização enzimática também são possíveis (CASALINI et al., 2019).

- (1) Esse mecanismo envolve os grupos funcionais hidroxila e carboxila do ácido láctico, e sucessivas reações de policondensação levam à formação das ligações éster que constituem a cadeia polimérica. Essa rota sintética tem várias desvantagens como, por exemplo, o longo período necessário para que cadeias de alta massa molecular sejam formadas, o que leva a reações paralelas indesejáveis, as condições críticas de reação necessárias (temperatura acima de 250 °C e vácuo), e a necessidade de remoção contínua da água liberada como subproduto.
- (2) Esse mecanismo apresenta vantagens em relação ao primeiro, como condições de processo moderadas, curtos períodos de tempo, ausência de subprodutos e produtos finais de alta massa molecular. Entretanto, a disponibilidade limitada de monômeros cíclicos com pureza ótica e química são um problema em escala industrial. A matéria-prima mais utilizada é o lactídeo.

Figura 8 – Rotas de síntese do PLA.



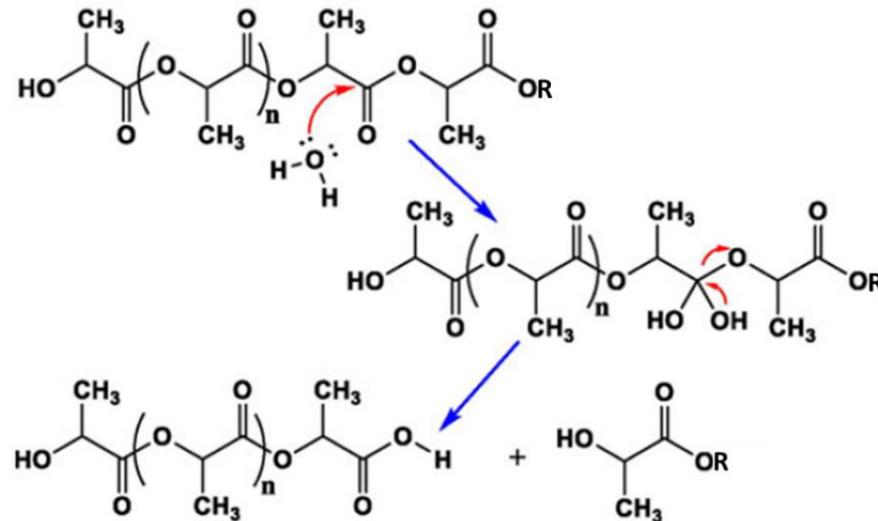
Fonte: adaptado de Hartmann (1998).

4.2.2.2 Biodegradação do PLA

A biodegradação do PLA acontece em duas etapas. Primeiro, ocorre a hidrólise da ligação éster (Figura 9), que pode ser catalisada por ácidos ou bases e é afetada por temperatura e umidade, sem a ação de microrganismos. À medida que as massas moleculares médias diminuem, os microrganismos presentes no solo passam a incorporar os oligômeros, convertendo-os a dióxido de carbono e água. Esse mecanismo em duas fases é uma vantagem do PLA em relação a outros polímeros biodegradáveis, já que é um atributo útil principalmente

para aplicações que envolvem contato com alimentos (RUDNIK, 2010). A hidrólise do PLA se inicia pela difusão das moléculas de água nas regiões amorfas, onde se inicia a clivagem das ligações ésteres, que depois se propaga para os domínios cristalinos (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016). Muitos estudos consideram a hidrólise abiótica como o principal passo de degradação do PLA, já que alta umidade e temperatura possibilitam a clivagem das ligações éster por absorção de água causando redução do peso molecular (KARAMANLIOGLU; PREZIOSI; ROBSON, 2017).

Figura 9 – Mecanismo de hidrólise das cadeias de PLA.



Fonte: Farah, Anderson e Langer (2016).

Algumas espécies de microrganismos foram apontadas como auxiliares na degradação do PLA, sendo a maior parte bactérias das famílias *Thermoactinomycetaceae*, *Pseudonocardiaceae*, *Micromonosporaceae*, *Thermonosporaceae*, *Streptosporaceae* e *Bacillaceae* (SATTI; SHAH, 2020).

Apesar do PLA ser considerado biodegradável, ele dificilmente degrada em ambientes aquáticos e terrestres, e sua compostagem ocorre em condições muito específicas (degrada rapidamente em condições de compostagem envolvendo alta umidade e alta temperatura, mas, é estável em baixas temperaturas e baixa umidade). Por ser uma molécula quiral, suas formas

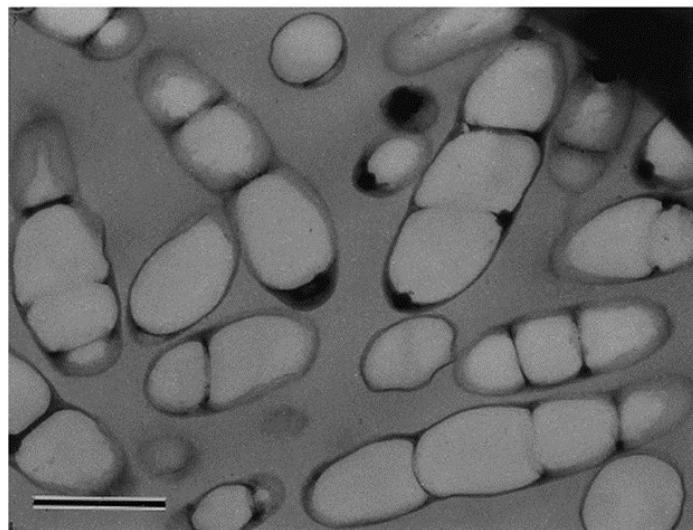
isoméricas apresentam propriedades diferentes, pois sua forma L é considerada biodegradável, apesar das comunidades de microrganismos que realizam esse processo não serem amplamente distribuídas no solo, enquanto a forma D, mesmo sendo hidrolisável em água, é considerada não biodegradável (LAMBERT; WAGNER, 2017). Enquanto a completa degradação do PLA em ambientes de compostagem pode levar semanas ou meses, quando descartado no meio ambiente e em condições normais apresenta alta resistência a ataques de microrganismos do solo (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016).

A avaliação da degradação de um filme de PLA em um ambiente de compostagem mostrou que nas primeiras três semanas houve uma baixa taxa de degradação, relacionada a degradação primária por hidrólise. Em seguida, a taxa foi progressivamente aumentando, e após dois meses, 70% do filme tinha sido mineralizado por microrganismos (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016). Alguns outros estudos relacionados à degradação do PLA em diferentes ambientes mostraram uma degradação de trinta dias em ambiente de compostagem, enquanto no solo a 25 °C não se observou indícios de degradação mesmo após 120 dias. Poucos estudos investigam a biodegradação do PLA em ambientes aquáticos, pois o ambiente marinho possui pouca diversidade de microrganismos passíveis de degradar o PLA (KARAMANLIOGLU; PREZIOSI; ROBSON, 2017). A maior parte dos estudos em que se observou a degradação do polímero aconteceram em temperaturas mais altas, levando à conclusão de que seu mecanismo de degradação é fortemente influenciado pela temperatura e, por isso, a compostagem é geralmente recomendada.

4.2.3 Polihidroxialcanoatos (PHAs)

Os PHAs são poliésteres alifáticos constituídos de vários hidroxialcanoatos, e são sintetizados por pelo menos 75 espécies de bactérias diferentes e armazenados de forma intracelular como reserva de energia (Figura 10) (AL-BATTASHI et al., 2019).

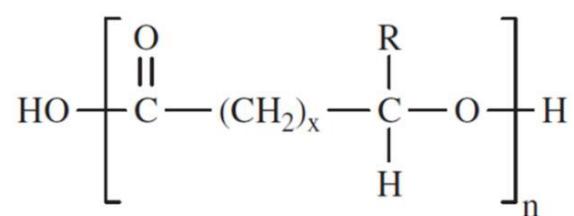
Figura 10 – Microscopia de células bacterianas contendo grandes quantidades de PHAs.



Fonte: Sudesh, Abe e Doi (2000).

Os PHAs apresentam a estrutura geral representada na Figura 11, e sua classificação é feita de acordo com a quantidade de átomos de carbono presentes na unidade monomérica: os de cadeia curta (3-5 átomos), os de cadeias médias (6-14 átomos) e os de cadeias longas (>14 átomos) (PÉREZ-RIVERO; LÓPEZ-GÓMEZ; ROY, 2019). Enquanto os de cadeia curta têm propriedades termoplásticas e podem ser utilizados na produção de polímeros rígidos com propriedades comparáveis ao PP, os de cadeia média se comparam a materiais mais flexíveis como o polietileno de baixa densidade (LDPE) (ALBUQUERQUE; MALAFAIA, 2018; PÉREZ-RIVERO; LÓPEZ-GÓMEZ; ROY, 2019).

Figura 11 – Estrutura molecular geral para os PHAs.



Fonte: Rudnik (2010).

Devido às variações dos substituintes R, é possível atingir uma grande quantidade de combinações na cadeia de poliéster (ALBUQUERQUE; MALAFAIA, 2018), sendo alguns dos polímeros mais conhecidos dessa classe o poli(3-hidroxibutirato) (P3HB), mais conhecido como polihidroxibutirato (PHB), o poli(4-hidroxibutirato) (P4HB), o poli(3-hidroxivalerato) (P3HV), o poli(3-hidroxihenanoato) (P3HH), o poli(3-hidroxioctanoato) (P3HO) e alguns copolímeros (BÁTORI et al., 2018), como o poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV).

As propriedades dos PHAs (homo- e copolímeros) dependem de sua composição química mas, de maneira geral, apresentam as seguintes características (VERLINDEN et al., 2007):

- Insolúveis em água e relativamente resistentes à degradação hidrolítica;
- Resistentes à radiação UV;
- Sensíveis à ação de ácidos e bases;
- Solúveis em clorofórmio e outros solventes clorados;
- Biocompatíveis e não-tóxicos, o que os torna adequados para aplicações médicas;
- Mais densos que a água, o que facilita sua biodegradação anaeróbica nos sedimentos;
- Quando fundidos, são menos viscosos que polímeros convencionais.

As bactérias produtoras de PHAs podem ser divididas em dois grupos baseados nas condições de cultura. O primeiro grupo é formado por bactérias que necessitam da privação de um nutriente essencial (nitrogênio, oxigênio, fosforo, magnésio ou enxofre) para sintetizar o PHA a partir de uma fonte com excesso de carbono. Pertencem a esse grupo *Cupriavidus necator*, *Alcaligenes eutrophus*, *Protomonas extorquens* e *Pseudomonas oleovorans*. O segundo grupo é formado por bactérias que não necessitam da privação de um nutriente essencial para a síntese do PHA, podendo acumular o polímero durante seu crescimento. Pertencem a esse grupo *Alcaligenes latus*, *Azobacter vinelandii* geneticamente modificada e uma recombinação genética da *Escherichia coli* (ALBUQUERQUE; MALAFAIA, 2018). A fermentação pela *C. necator* é a mais estudada e a de maior custo-benefício para aplicações industriais, já que acumula maior quantidade de PHB no interior de suas células (VERLINDEN et al., 2007). Os microrganismos capazes de produzir PHAs expressam tanto a PHA sintase quanto sua complementar PHA depolimerase (SURENDRAN et al., 2020).

4.2.3.1 *Produção industrial de PHAs*

A produção em larga escala de PHAs é feita por fermentação a partir de diversos tipos de substratos, renováveis ou não. Dentre os substratos renováveis podemos citar a sacarose, o amido e a celulose (RUDNIK, 2010). Na produção industrial dos PHAs, o poliéster é extraído da bactéria e purificado (VERLINDEN et al., 2007). A etapa de extração é um dos processos mais desafiadores e um gargalo de produção, podendo ser realizada por diversos métodos: uso de solventes e fluidos supercríticos, rompimento celular por força mecânica, tratamento alcalino, entre outros. Os solventes são a alternativa mais explorada, com bons resultados em termos de produção, pureza e qualidade do polímero, porém nem sempre são implementados solventes ambientalmente inertes e recicláveis (PÉREZ-RIVERO; LÓPEZ-GÓMEZ; ROY, 2019). O processo de extração corresponde a cerca de 70% do custo total de produção, independentemente do método utilizado (PÉREZ-RIVERO; LÓPEZ-GÓMEZ; ROY, 2019).

Os altos custos de produção devem-se a alguns processos complexos, e vem sendo o principal tema de pesquisa no contexto atual. Estratégias baseadas em engenharia genética para aumentar o acúmulo de PHAs no interior das bactérias, economia na produção utilizando resíduos como substratos e busca por métodos de extração de maior custo-benefício têm sido consideradas (KUMAR et al., 2020). A principal fonte de carbono para a produção dos PHAs ainda é a glicose (ALBUQUERQUE; MALAFAIA, 2018), e pesquisas têm avaliado a utilização de diversos tipos de resíduos, como resíduos da agricultura, subprodutos industriais, resíduos de óleo entre outros, como fonte de carbono na produção dos PHAs em busca de uma produção mais sustentável (KUMAR et al., 2020; VERLINDEN et al., 2007). Nesse caso, a presença de impurezas e a variação da composição desses resíduos resultam em variações nos rendimentos de produção dos PHAs, e a possível presença de contaminantes como vírus, bactérias ou outros materiais genéticos nesses substratos impossibilitam a aplicação dos PHAs produzidos em materiais biomédicos, que requerem alta pureza (RAZA; ABID; BANAT, 2018). É importante mencionar que a produção de PHAs em larga escala baseia-se atualmente em culturas puras de bactérias, e pesquisas também buscam otimizar a produção pelo uso de cultura de bactérias mistas e avaliar seus impactos no produto final (SABAPATHY et al., 2020).

4.2.3.2 *Biodegradação dos PHAs*

Os PHAs são degradados quando expostos a solos, compostos ou sedimentos marinhos com atividade microbiana (ALBUQUERQUE; MALAFAIA, 2018; SURENDRAN et al., 2020). A enzima PHA depolimerase é a chave para a degradação, pois hidrolisa as cadeias poliméricas em oligômeros solúveis em água (SURENDRAN et al., 2020).

Os PHAs são bastante resistentes a umidade, mas são rapidamente degradados por uma ampla variedade de microrganismos, apresentando uma hidrólise enzimática bem mais rápida do que uma simples degradação hidrolítica, em um processo de erosão heterogênea que começa na superfície. A taxa de degradação depende de alguns fatores, sendo o mais importante deles o nível de atividade microbiana e a área de superfície do polímero. Em condições aeróbicas resultam em gás carbônico e água, e em condições anaeróbicas, em gás carbônico e metano (RUDNIK, 2010).

O tempo de degradação dos PHAs varia em torno de 5-6 semanas em condições aeróbicas, e em condições anaeróbicas a degradação é ainda mais rápida. Diversos estudos apontam que, dependendo da composição, aproximadamente 80% dos PHAs se degradam em 20-25 dias em condições anaeróbicas. O PHB, por outro lado, necessita de meses para degradar em condições anaeróbicas e anos na água do mar (BÁTORI et al., 2018).

Os principais fatores que afetam a biodegradação são a composição química, a massa molecular média das cadeias, a cristalinidade e a complexidade do polímero, além das condições do ambiente como temperatura, pH, umidade e quantidade de oxigênio (KUMAR et al., 2020).

O maior foco das pesquisas relacionadas à biodegradabilidade dos PHAs são as condições de solo, uma vez que a taxa de degradação depende da habilidade das bactérias secretarem as enzimas específicas. As propriedades físico-químicas dos polímeros também exercem influência na degradação, sendo que os copolímeros degradam mais rapidamente do que os homopolímeros (LAMBERT; WAGNER, 2017).

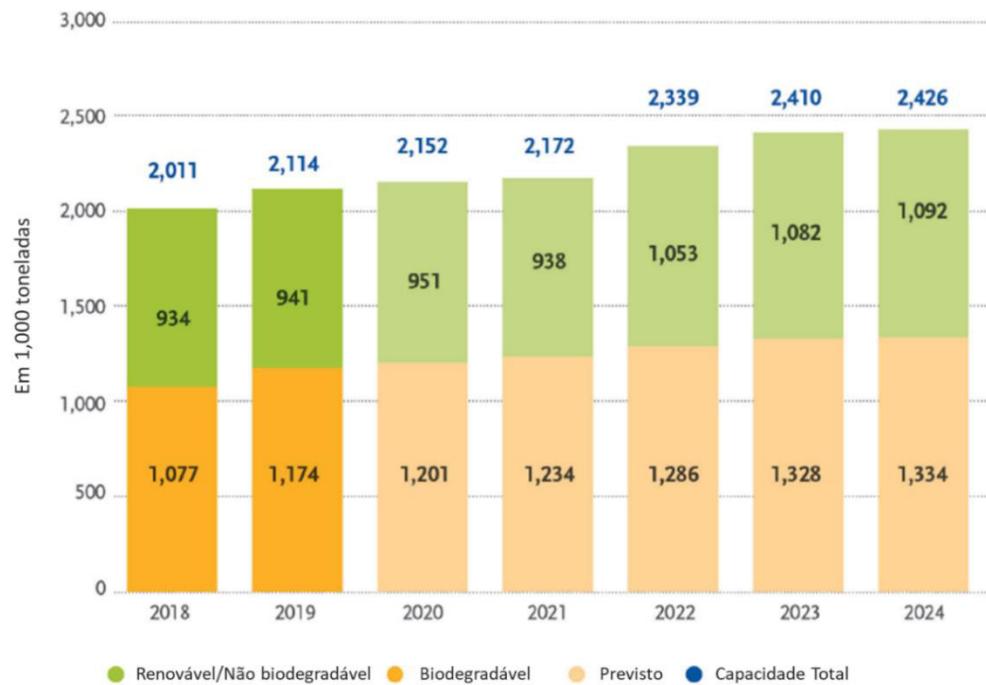
5 PRESENÇA DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E RENOVÁVEIS NO MERCADO ATUAL

5.1 CAPACIDADE PRODUTIVA ATUAL E PREVISÃO FUTURA

Atualmente, os biopolímeros representam um pouco menos de 1% dos 360 milhões de toneladas de polímeros produzidos anualmente, porém à medida que a demanda cresce e aplicações mais sofisticadas e produtos vão sendo lançados, esse mercado vai se tornando mais promissor (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2020b).

A capacidade global de produção desses materiais é de difícil estimativa, que geralmente baseia-se em previsões devido ao surgimento de novos materiais e ao aumento no interesse em investimentos no setor (RAMESHKUMAR et al., 2020). Os dados apresentados na Figura 12 indicam que a capacidade de produção anual de biopolímeros está em torno de 2,1 milhões de toneladas, com perspectiva de crescimento nos próximos 5 anos. Dentro dessa capacidade de produção, pode-se destacar que os polímeros biodegradáveis somaram 55,5 % da capacidade de produção mundial em 2019.

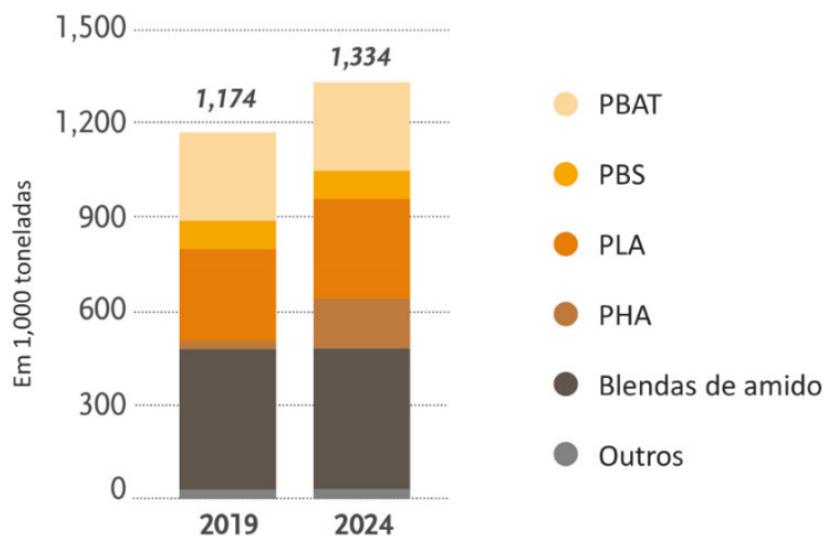
Figura 12 – Capacidade de produção global de biopolímeros.



Fonte: adaptado de European Bioplastics (2020).

Entre os principais polímeros biodegradáveis que já são comercializados em escala industrial, destaca-se o PBAT, o PBS, o PLA, o PHA e o amido (na forma de blendas). A Figura 13 ilustra os dados de volume de produção destes polímeros no ano de 2019, assim como uma previsão para o ano de 2024. É possível observar uma grande expectativa de crescimento da demanda pelos PHAs, cuja produção tende a triplicar nos próximos anos.

Figura 13 – Volume de produção de polímeros biodegradáveis nos anos de 2019 (dados reais) e 2024 (previsão).



Fonte: adaptado de European Bioplastics (2020).

5.2 PRODUTOS REGISTRADOS COMERCIALMENTE

Os polímeros biodegradáveis de origem renovável atualmente disponíveis no mercado são o amido termoplástico e diversos poliésteres alifáticos, incluindo o PLA e os PHAs. O PLA é o mais desenvolvido comercialmente, tendo alcançado um volume de produção anual de aproximadamente 200 mil toneladas (HATTI-KAUL et al., 2020). A Tabela 2 relaciona os principais produtores desses materiais com as aplicações mais usuais.

Tabela 2 – Polímeros comerciais biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis.

Polímero	Marcas registradas/Produtores	Aplicações
Amido	Mater-Bi/Novamont	Embalagem de alimentos, filmes e sacolas compostáveis, utensílios descartáveis de alimentação
PLA	Ingeo/NatureWorks; Luminy®/Total Corbion; Lacty/Shimadzu Vyloecol/Toyobo	Materiais de embalagens, implantes médicos, polímeros de impressão 3D, têxteis, eletrônicos
PHA	Minerv-PHA™/Bio-On; PHBHTM/Kaneka; TephaFlex®/Tepha; Nodax™/Danimer Scientific; AirCarbon®/Newlight Technologies	Embalagem, sacolas compostáveis, tecidos de engenharia

Fonte: adaptado de Hatti-Kaul et al. (2020).

A Novamont é líder de mercado para os polímeros biodegradáveis baseados em amido. Sob o nome da marca Mater-Bi, oferece uma ampla gama de materiais para filmes, extrusão, espumas, tecnologia de pneus entre outros (PLATT, 2006). O Mater-Bi é comercializado em quatro classes diferentes de materiais que contém amido (BASTIOLI, 1998):

- Classe Z – para produção de filmes e folhas biodegradáveis e compostáveis. Composto de amido termoplástico e PCL.
- Classe V – para produção de espuma para embalagens na substituição do poliestireno, é biodegradável, compostável e solúvel. Composto de >85% de amido termoplástico.
- Classe Y – para produção de itens rígidos e estáveis para processo de injeção por moldagem, é biodegradável e compostável. Composição de amido termoplástico e derivados de celulose.
- Classe A – para aplicações em que não é necessário ser biodegradável pois levam mais de 2 anos para sofrer biodegradação. Composto de amido termoplástico em

um complexo com diferentes formas do poli(álcool vinílico-co-etileno) (EVOH).

Alguns exemplos de produtos que utilizam esse material são sacolas compostáveis, copos e pratos descartáveis, espumas para a indústria de embalagens, filmes para a agricultura, dispositivos de liberação controlada e produtos de higiene (NOVAMONT, c2015).

A Natureworks LLC é uma das principais produtoras do PLA, oferecendo atualmente seis variações do polímero de acordo com a aplicação, sob a marca Ingeo. O PLA da NatureWorks atualmente provém de açúcares de diversas plantas, porém a área de pesquisa da empresa busca, no futuro, produzir o polímero diretamente a partir de gases de efeito estufa através de microrganismos que os convertam em ácido láctico (NATUREWORKS LLC, c2020). Outra empresa que se destaca no setor é a Total Corbion, com o produto comercializado com o nome de Luminy® e que se apresenta em três formatos: um PLA padrão, um PDLA e um PLA para altas temperaturas, que é o grande destaque da empresa e que abre a possibilidade de aplicações que necessitem de resistência a calor (como copos e tampas para café, cápsulas de café e sachês de chá) (TOTAL CORBION PLA, 2019).

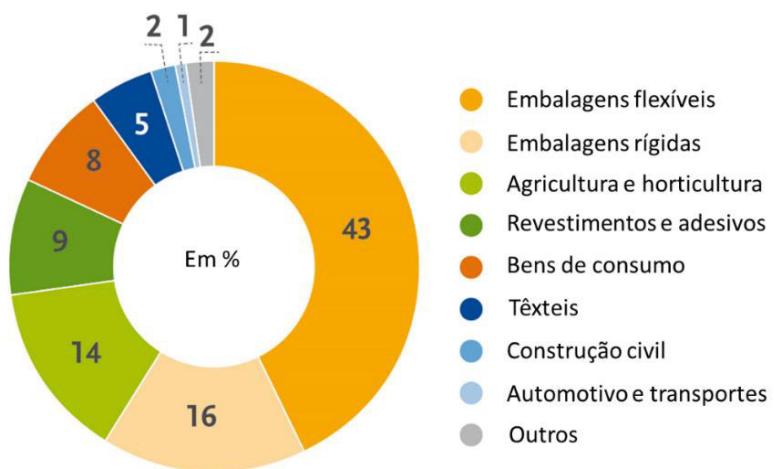
Os PHAs são comercializados em suas diferentes composições. A Bio-On, um dos grandes nomes entre os produtores de PHAs, produz diferentes formatos do polímero a partir de resíduos agrícolas, principalmente de beterraba e cana-de-açúcar, e sua marca registrada é o Minerv-PHA™ (BIO-ON S.P.A., 2018). A empresa Tepha produz especificamente o P(4HB), nomeado de TEPHAFlex®, que é indicado principalmente para aplicações médicas como suturas absorvíveis e malhas cirúrgicas (TEPHA INC, c2018).

No mercado de copolímeros de PHAs, há produtores de P(3HB-co-3HHx), como a Danimer Scientific com o Nodax™ e a Kaneka Corporation com o PHBH™ (DANIMER SCIENTIFIC, c2020; KANEKA CORPORATION, c2020). Quanto maior a quantidade do monômero de ácido 3-hidroxihenanóico, mais flexível o copolímero se torna. Portanto, controlar a copolimerização possibilita a produção de uma ampla variedade de materiais, dos filmes rígidos aos flexíveis (PLATT, 2006).

6 OPORTUNIDADES DE APLICAÇÃO

Devido às baixas propriedades mecânicas dos polímeros biodegradáveis, diferentes estratégias são frequentemente apresentadas a fim de ampliar a gama de possíveis aplicações, que geralmente envolvem a produção de blendas ou (nano)compósitos. O setor de maior aplicação dos polímeros biodegradáveis é o setor de embalagens, concentrando sua maior parte em embalagens flexíveis (Figura 14).

Figura 14 – Principais setores de aplicação dos polímeros biodegradáveis.



Fonte: adaptado de European Bioplastics (2020).

O primeiro produto comercial baseado em amido termoplástico foi destinado ao setor farmacêutico, sendo empregado em cápsulas para liberação controlada de fármacos. Gradativamente, à medida que as tecnologias de produção e de processamento se tornaram mais acessíveis, outros produtos de menor valor agregado como talheres, pratos e recipientes para alimentos tornaram-se disponíveis. A área mais dominante de aplicações de polímeros de amido continua sendo o setor de embalagens, e o processo de extrusão tem sido aplicado para produzir espumas rígidas baseadas em amido, adequadas para preencher embalagens (RUDNIK, 2010).

O PLA possui muitas aplicações, como embalagens, cobertura de papel, fibras e filmes. Para embalagens, é desejável que o material tenha coloração clara e boas propriedades de

barreira. Fibras de PLA são úteis na indústria têxtil para a produção de roupas com maior resistência à radiação UV, menor inflamabilidade e boa resistência a sujeiras e manchas. O PLA continua sendo amplamente utilizado para confecção de embalagens usadas no setor de alimentos e, mais recentemente, no setor de tecnologia (RUDNIK, 2010).

Os PHAs foram inicialmente usados em filmes para embalagens, principalmente em sacolas, *containers* e cobertura de papéis. Também têm sido alternativas para a substituição de polímeros usados para confecção de produtos descartáveis de uso único (Figura 15) e de outros polímeros usados em produtos de higiene feminina (RUDNIK, 2010).

Figura 15 – Produtos descartáveis de uso único fabricados a partir de PHAs.



Fonte: Kaneka Corporation (c2020).

6.1 SETOR ALIMENTÍCIO

O uso de polímeros biodegradáveis para a produção de embalagens de alimentos é relativamente limitado. Além do alto preço comparado aos polímeros convencionais, há limitações em suas funcionalidades (PEELMAN et al., 2013). Os filmes de PLA, por exemplo, são frágeis e termicamente instáveis. O amido, por ser hidrofílico, possui baixas propriedades de barreira ao vapor de água, é sensível à umidade, e tem limitada estabilidade a longo prazo. Filmes de PHAs são frágeis, pouco resistentes ao impacto e termicamente instáveis (PEELMAN et al., 2013).

O uso de embalagens descartáveis para serviços de comida para viagem e *delivery* gera grandes quantidades de resíduos, custos de descarte e problemas ambientais para as cidades (YIN; YANG, 2020). Nesse sentido, polímeros biodegradáveis são vantajosos para a produção de descartáveis e de itens de uso único para o setor alimentício (Figura 16) (PLATT, 2006).

Figura 16 – Embalagens e itens descartáveis usados no setor alimentício fabricados a base de amido termoplástico.



Fonte: Novamont S.p.A (c2015).

Embalagens de PLA podem substituir as embalagens convencionais para muitos produtos alimentícios. Comparações de filmes de PLA com filmes de LDPE para embalagens de pimentões mostraram que não houve diferença significativa nas propriedades mecânicas de ambos, porém a contagem de células de bactérias após uma semana foi menor para o filme de PLA. Containers de PLA e PET para *blueberries* foram comparados, e dentro dos containers de PLA observou-se uma modificação no equilíbrio atmosférico interno, o que aumentou a validade de mirtilos. Suco de laranja fresco não pasteurizado foi armazenado a 4 °C por 14 dias, e mudanças de cor e degradação de alguns componentes como ácido ascórbico foram minimizadas quando PLA foi usado e comparado à mesma situação empregando-se embalagens de poliestireno (PS) e polietileno de alta densidade (HDPE) (PEELMAN et al., 2013). Esses resultados provavelmente devem-se a características de barreira do PLA, nesse caso, em relação

a transmissão de vapor d'água do PLA, que é similar à do PS e superior às do PET, PE e PP. Nesse contexto, essa característica se torna uma vantagem já que para alimentos frescos é desejável que o excesso de umidade evapora para evitar o crescimento microbiano e a deterioração do alimento (SHOGREN et al., 2019).

Objetos do dia-a-dia, incluindo embalagens de iogurtes, *sour cream* e margarinas são possibilidades promissoras para esses materiais. PP pode ser substituído por PHB para embalagem de produtos ricos em gordura como maionese, margarina e *cream cheese*, de acordo com testes físicos, mecânicos, sensoriais e dimensionais (PEELMAN et al., 2013).

6.2 SETOR AGRÍCOLA

Até o momento, produtos baseados em polímeros biodegradáveis estão sendo usados no meio ambiente em aplicações em que a ocorrência de biodegradabilidade é desejável. Essas aplicações incluem sacolas para lixo orgânico, filmes para cobertura agrícola, itens de jardinagem como vasos de plantas, linhas e redes de pesca (PLATT, 2006). Entretanto, há uma grande expectativa de que o setor agrícola possa assumir posição de destaque como destino dos materiais poliméricos biodegradáveis nos próximos anos, já que a quantidade de resíduos da agricultura é enorme e a consciência ambiental dos fazendeiros ainda é baixa, promovendo sérios problemas ambientais (YIN; YANG, 2020).

Estima-se que no ano de 2014, somente na Europa, 557 mil toneladas de resíduos poliméricos da agricultura foram enviadas para aterros sanitários. Dentre estes, filmes poliméricos para cobertura de solo (Figura 17) merecem destaque, com 5,6 Mt produzidos em 2016 e com um crescimento anual médio de 7% (GUERRINI et al., 2019). Os filmes de cobertura de solo são particularmente promissores para o emprego de polímeros biodegradáveis. Esses filmes são usados para inibir o crescimento de plantas invasoras, proteger contra adversidades do clima e reter a umidade e temperatura do solo. Sendo biodegradáveis, eliminam a necessidade de remoção mecânica, já que o filme se incorpora ao solo. Além disso, previnem a perda de adubo da superfície, que pode ser removido juntamente com os resíduos do filme convencional, e ainda enriquecem o solo com carbono adicional (PLATT, 2006).

A maior parte destes filmes são produzidos na forma de blendas ou pela adição de aditivos, pois os polímeros biodegradáveis comerciais existentes não apresentam as propriedades mecânicas necessárias (YANG et al., 2020). A maior parte dos filmes de cobertura de solo são feitos a partir de blendas de amido com outros polímeros biodegradáveis, sendo um dos mais conhecidos o Mater-Bi.

Figura 17 – Filmes para cobertura de solos de Mater-Bi.

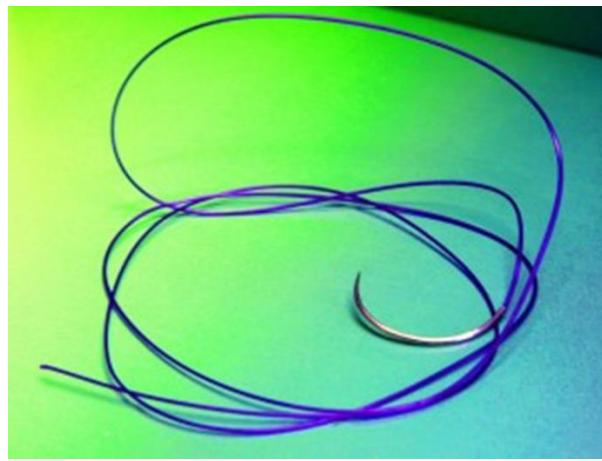


Fonte: Novamont S.p.A (c2015).

6.3 SETOR BIOMÉDICO

Polímeros biodegradáveis para dispositivos médicos são tipicamente feitos de materiais que são capazes de ser absorvidos pelo corpo humano. Existem muitos exemplos de aplicações biomédicas para esses materiais, mas as principais incluem suturas (Figura 18) e grampos de ferimentos, parafusos e hastes para fixação e reparo de ligamentos, liberação controlada de medicamentos, moldes ortopédicos, tecidos e moldes poliméricos (PLATT, 2006).

Figura 18 – Sutura absorvível produzidas de PHAs.



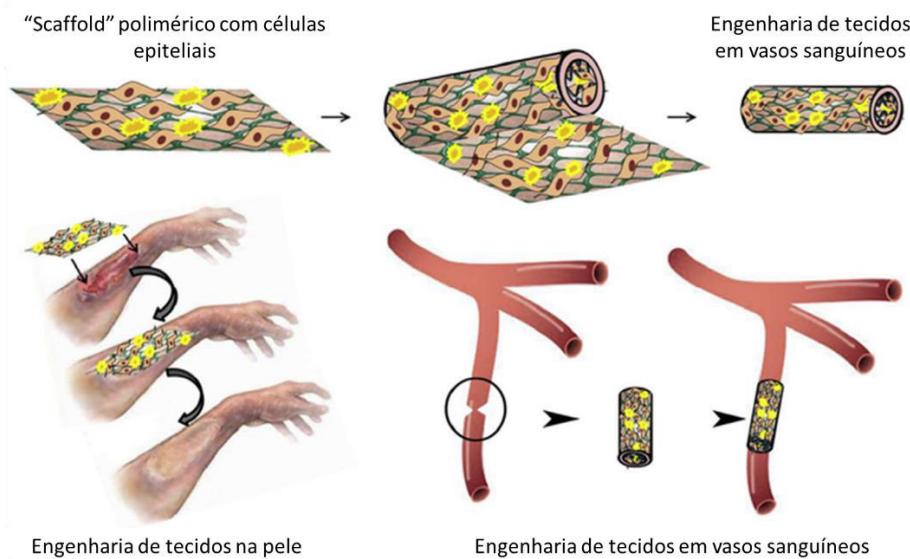
Fonte: Tepha Inc (c2018).

A engenharia de tecidos tem se tornado um dos principais domínios da tecnologia medicinal, surgindo como um substituto significante no tratamento de órgãos danificados ou mortos, com pacientes conseguindo se curar por meio de células de seu próprio corpo, que se desenvolvem em um suporte polimérico para que então uma parte do tecido seja reconstruído utilizando as células naturais. Essa estrutura de suporte é conhecida como “*scaffold*” (Figura 19), e serve como um substrato adesivo para as células implantadas, apoando no desenvolvimento de novas células para um órgão específico do paciente (DIVAKARA SHETTY; SHETTY, 2019).

Os *scaffolds* ideais para engenharia de tecidos devem apresentar características como: alta biocompatibilidade; habilidade de interação com as células para melhoramento da adesão celular; presença de uma rede de poros interconectados para transferência efetiva de gases, nutrientes e resíduos, para que se atinja viabilidade celular satisfatória; taxa de biodegradação ajustável; e propriedades mecânicas comparáveis às dos tecidos. Os *scaffolds* para engenharia

de tecidos podem ser fabricados a partir de vários materiais, incluindo metais, cerâmicas e polímeros. Os polímeros são os materiais mais apropriados, já que metais não são biodegradáveis, e cerâmicas, apesar de terem uma biodegradabilidade limitada, são de difícil processamento, o que limita sua transformação em objetos de formatos específicos (HSU; HUNG; CHEN, 2016).

Figura 19 – Representação genérica de materiais usados para a regeneração de pele e de vasos sanguíneos.



Fonte: Adaptado de Anju et al. (2020).

Os PHAs têm excelente biocompatibilidade, mas o custo de produção ainda é elevado. O P(3HB) tem sido mais utilizado em tecidos ósseos, enquanto o PHBV e o PHBH tem um maior alcance em aplicações biomédicas devido às diversas propriedades que podem ser obtidas variando-se a proporção dos componentes no copolímero (HSU; HUNG; CHEN, 2016).

7 DESAFIOS E PERSPECTIVAS PARA O FUTURO

Os principais requisitos para o sucesso comercial dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis são preço, demanda de mercado, performance, infraestrutura de compostagem, legislação e consciência ambiental dos consumidores. Ainda, fatores como o aumento dos preços do petróleo, o interesse mundial em recursos renováveis, o crescimento da preocupação com emissão de gases do efeito estufa e a nova ênfase dada para a gestão de resíduos tem aumentado o interesse por estes materiais (RUDNIK, 2010).

Os preços destes polímeros vêm diminuindo gradativamente com o passar dos anos, porém a grande maioria ainda não apresenta um preço comparável aos polímeros convencionais. Atualmente, os preços de PLA já se encontram próximos aos dos principais polímeros convencionais enquanto os PHAs, mesmo apresentando valores elevados, apresentaram uma queda em seus preços nos últimos 30 anos (Tabela 3) (SHOGREN et al., 2019).

Tabela 3 – Preços aproximados de polímeros biodegradáveis comerciais e polímeros convencionais.

	Material	Preço (\$/lb.)
Polímeros Biodegradáveis	Amido	0.1 – 1.0
	Blendas de amido	1.0 – 2.0
	PLA	~1.0
	PHAs	2.0 – 6.0
	PBS/PBAT	2.0 – 3.0
	PE	0.65 – 0.8
Polímeros Convencionais	PP	0.85 – 0.95
	PET	0.85 – 0.9
	PS	1.0 – 1.2

Fonte: Adaptado de Shogren et al. (2019).

O maior desafio para a consolidação dos polímeros biodegradáveis encontra-se no fato de que esses materiais deveriam ser estáveis durante o armazenamento e o uso, e então sofrer

degradação quando descartados ou após o fim de sua vida útil (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002). Estudos sobre esses materiais são inúmeros e o conhecimento foi sendo construído por décadas, e atualmente pode-se dizer que o setor amadureceu e possui forte tendência ao desenvolvimento. Porém, ainda existem muitos gargalos em vários aspectos, e há um longo caminho a ser percorrido para solucioná-los completamente. Nesse contexto, destacam-se cinco aspectos principais (YIN; YANG, 2020):

- 1- controle de custo, que pode ser alcançado pela redução dos custos dos monômeros e pela otimização dos métodos de polimerização a partir de rotas sintéticas alternativas ou de novos catalisadores;
- 2- aprofundamento do conhecimento do comportamento dos materiais após o descarte, pois a maior parte das pesquisas relacionadas à biodegradação limita-se a condições específicas, que não se reproduzem quando os resíduos atingem o meio ambiente;
- 3- extensão da fonte material, o que inclui principalmente o uso de novos compostos provenientes de biomassa e o aprimoramento das matérias-primas já existentes;
- 4- consolidação da consciência geral acerca da necessidade de proteção ambiental e implementação de regulamentação eficiente;
- 5- avaliação sistemática da compatibilidade ambiental dos polímeros biodegradáveis, para que não se criem novos problemas ambientais.

8 CONCLUSÃO

Sem dúvida, a possibilidade de um material com as mesmas características dos polímeros convencionais já altamente utilizados, mas que não seja necessária a preocupação com seu descarte, é de grande interesse de toda sociedade. Porém, ainda hoje não se desenvolveu um material que apresente todas as excelentes propriedades mecânicas desejáveis aliadas a boas taxas de biodegradação nos diversos ambientes.

Nesse contexto, polímeros biodegradáveis de fontes renováveis vêm ganhando espaço e cada vez mais empresas vem diversificando suas fontes, produção e modificação química, a fim de minimizar custos e tornar sua distribuição comercialmente viável. Grandes empresas já

possuem produtos bem estabelecidos no mercado, baseados em amido, PLA e PHAs, com aplicação em diversos setores. O PHA parece ser o mais promissor dentre os três, já que suas propriedades podem variar através de seus copolímeros.

Em termos de biodegradabilidade, há que se dizer que muitas pesquisas foram feitas em escala de laboratório, o que permite controlar as condições do processo. Enquanto isso, quase nenhum teste em grande escala e em condições normais de ambiente foi realizado, tornando a biodegradabilidade dos materiais um tema que sempre gera discussões.

Do ponto de vista de aplicações, há uma vasta gama para esses materiais, com destaque para o setor biomédico, pois a biocompatibilidade e biodegradabilidade *in vivo* são características imprescindíveis. Ainda assim, o mercado de embalagens concentra a maior parte das aplicações dos polímeros biodegradáveis de fontes renováveis, e com possibilidade de crescimento, principalmente no setor alimentício. Isso deve-se ao fato de que os itens de uso único de polímeros convencionais tem sido um dos grandes vilões da poluição ambiental.

Por fim, ainda que sendo um assunto que gera divergências, os polímeros biodegradáveis de fontes renováveis são promissores para desempenhar funções similares que polímeros convencionais em materiais do dia-a-dia com menores impactos ao meio ambiente. Os avanços científicos, a mudança na economia global e a demanda maior de aplicações serão os grandes propulsores de mercado desses materiais, que tem grandes desafios a superar pelo caminho, mas que podem atingir boa parte do mercado de materiais poliméricos.

REFERÊNCIAS

- ABIPLAST. **Perfil 2017**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/publicacoes/>>.
- AHMED, T. et al. Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 8, p. 7287–7298, 2018.
- AL-BATTASHI, H. S. et al. Lignocellulosic biomass (LCB): a potential alternative biorefinery feedstock for polyhydroxyalkanoates production. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 18, n. 1, p. 183–205, 2019.
- ALBUQUERQUE, P. B. S.; MALAFAIA, C. B. Perspectives on the production, structural characteristics and potential applications of bioplastics derived from polyhydroxyalkanoates. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, n. PartA, p. 615–625, 2018.
- ANJU, S. et al. Complicity of degradable polymers in health-care applications. **Materials Today Chemistry**, v. 16, p. 100236, 2020.
- ASSOCIATION OF PLASTICS MANUFACTURORS. Plastics -The facts 2018. **Plastics Europe**, p. 1–57, 2018.
- BASTIOLI, C. Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials. v. 59, n. c, 1998.
- BÁTORI, V. et al. Anaerobic degradation of bioplastics: A review. **Waste Management**, v. 80, p. 406–413, 2018.
- BELÉN, M.; ENCALADA, K.; PROAÑO, E. An overview of starch-based biopolymers and their biodegradability Una revisión sobre biopolímeros con base en almidón y su biodegradabilidad. **Ciencia e Ingeniería**, v. 39, n. 3, p. 245–258, 2018.
- BILLINGHAM, N. C. Degradation and Stabilization of Polymers. In: **Materials Science and Technology**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. v. 15p. 469–507.
- BIO-ON S.P.A. **Life after Plastic**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.bio-on.it/presentazioni.php>>.
- BRODIN, M. et al. Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics – A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 646–664, 2017.
- CALABRÒ, P. S.; GROSSO, M. Bioplastics and waste management. **Waste Management**, v.

78, n. 2018, p. 800–801, 2018.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2^a edição ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2006.

CARUS, M.; PORC, O.; CHINTHAPALLI, R. How much biomass do Bio-Based plastics need? **Bioplastics Magazine**, v. 15, n. 2, p. 50–51, 2020.

CARVALHO, A. J. F. Starch: Major sources, properties and applications as thermoplastic materials. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**, p. 321–342, 2008.

CASALINI, T. et al. A Perspective on Polylactic Acid-Based Polymers Use for Nanoparticles Synthesis and Applications. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 7, n. October, p. 1–16, 2019.

CASTRO-AGUIRRE, E. et al. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 333–366, 2016.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 23, n. 7, p. 1273–1335, 1998.

DANIMER SCIENTIFIC. **Nodax™ PHA**, c2020. Disponível em:<<https://danimerscientific.com/building-tomorrows-sustainability/>>. Acesso em: 05 jul. 2020.

DECISION DATABASES. **Global Polycaprolactone Market 2020 by Manufacturers, Regions, Type and Application, Forecast to 2025**. Disponível em:<<https://www.decisiondatabases.com/ip/41538-polycaprolactone-industry-analysis-report>>. Acesso em: 13 jul. 2020.

DIVAKARA SHETTY, S.; SHETTY, N. Investigation of mechanical properties and applications of polylactic acids - A review. **Materials Research Express**, v. 6, n. 11, 2019.

DU, Y. L. et al. Biodegradation behaviors of thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic dialdehyde starch (TPDAS) under controlled composting conditions. **Polymer Testing**, v. 27, n. 8, p. 924–930, 2008.

EMADIAN, S. M.; ONAY, T. T.; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. **Waste Management**, v. 59, p. 526–536, 2017.

ENDRES, H.-J.; SIEBERT-RATHS, A. Engineering Property Profiles of Biopolymers Property Profiles of the Most Important Biopolymers. **Engineering Biopolymers: Markets**,

Manufacturing, Properties and Applications, p. 149–224, 2011a.

ENDRES, H.-J.; SIEBERT-RATHS, A. Manufacture and Chemical Structure of Biopolymers. In: **Engineering Biopolymers**. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2011b. p. 71–148.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **What are bioplastics?** Berlin: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/news/publications/>>.

EUROPEAN BIOPLASTICS. Biobased plastics – Fostering a resource efficient circular economy. **European Bioplastics**, p. 2012–2015, 2020a.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics market data update**. Berlin: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/market/>>.

FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 367–392, 2016.

FUTURE MARKET INSIGHTS. **Polybutylene Succinate Market**: polybutylene succinate market polybutylene succinate market: global industry analysis and opportunity assessment 2015–2025. Polybutylene Succinate Market Polybutylene Succinate Market: Global Industry Analysis and Opportunity Assessment 2015–2025. Disponível em:<<https://www.futuremarketinsights.com/reports/polybutylene-succinate-market#:~:text=Polybutylene%20succinate%20Market%3A%20Key%20Players&text=Showa%20Denko%20K.K,Sinoven%20Biopolymers%20Inc.>>. Acesso em: 13 jul. 2020.

GARRISON, T. F.; MURAWSKI, A.; QUIRINO, R. L. Bio-based polymers with potential for biodegradability. **Polymers**, v. 8, n. 7, p. 1–22, 2016.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. 25–29, 2017.

GIL, A. C. **Como Elaborar Projetos de Pesquisa**. 4^a edição ed. São Paulo: Editora Atlas S.A., 2002.

GLITTENBERG, D. **Starch-Based Biopolymers in Paper, Corrugating, and Other Industrial Applications**. [s.l.] Elsevier B.V., 2012. v. 10

GREENE, J. **Degradation and Biodegradation Standards for Starch-Based and Other Polymeric Materials**. [s.l.] Elsevier B.V., 2014.

GUERRINI, S. et al. Agronomical Overview of Mulch Film Systems. In: **Polymers for Agri-**

- Food Applications.** Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 241–264.
- HARTMANN, M. H. High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers. **Biopolymers from Renewable Resources**, p. 367–411, 1998.
- HATTI-KAUL, R. et al. Designing Biobased Recyclable Polymers for Plastics. **Trends in Biotechnology**, v. 38, n. 1, p. 50–67, 2020.
- HAWKINS, W. L. **Polymer Degradation and Stabilization**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984. v. 8
- HSU, S. H.; HUNG, K. C.; CHEN, C. W. Biodegradable polymer scaffolds. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 4, n. 47, p. 7493–7505, 2016.
- IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1215–1233, 2013.
- JIANG, L.; ZHANG, J. **Biodegradable Polymers and Polymer Blends**. [s.l.] Elsevier, 2013.
- KANEKA CORPORATION. **New Business Development - Biodegradable polymer**, [s.d]. Disponível em:<https://www.kaneka.co.jp/en/business/material/nbd_001.html>. Acesso em: 05 jul. 2020.
- KARAMANLIOGLU, M.; PREZIOSI, R.; ROBSON, G. D. Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): A review. **Polymer Degradation and Stability**, v. 137, p. 122–130, 2017.
- KULKARNI, A.; DASARI, H. Current Status of Methods Used in Degradation of Polymers: A Review. **MATEC Web of Conferences**, v. 144, p. 1–11, 2018.
- KUMAR, M. et al. Bacterial polyhydroxyalkanoates: Opportunities, challenges, and prospects. **Journal of Cleaner Production**, v. 263, p. 121500, 2020.
- LA MANTIA, F. P. et al. Degradation of polymer blends: A brief review. **Polymer Degradation and Stability**, v. 145, p. 79–92, 2017.
- LAMBERT, S.; WAGNER, M. Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: The road ahead. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 22, p. 6855–6871, 2017.
- LAYCOCK, B. et al. Lifetime prediction of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 71, p. 144–189, 2017.
- LEJA, K.; LEWANDOWICZ, G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers - A

review. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 19, n. 2, p. 255–266, 2010.

LOHRI, C. R. et al. Treatment technologies for urban solid biowaste to create value products: a review with focus on low- and middle-income settings. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 16, n. 1, p. 81–130, 2017.

MARKET RESEARCH FUTURE. **Global Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Market Research Report**- application (composite bags, bin bags, mulch films, cling films, stabilizers), end use (packaging, agriculture & fishery, consumer goods, coatings), and region - Forecast till 2023. Disponível em:<<https://www.marketresearchfuture.com/reports/poly-butylene-adipate-co-terephthalate-market-3883>>. Acesso em: 13 jul. 2020.

MATSUMURA, S. Mechanism of biodegradation. **Biodegradable Polymers for Industrial Applications**, p. 358–410, 2005.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable Bio-Composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1–2, p. 19–26, 2002.

MÜLLER, R. Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing. In: STEINBÜCHEL, A. (Ed.). **Biopolymers Online**. [s.l.] Wiley, 2002. p. 365–374.

NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 32, n. 8–9, p. 762–798, 2007.

NATUREWORKS LLC. **What is Ingeo**, c2020. Disponível em:<<https://www.natureworksllc.com/What-is-Ingeo>>. Acesso em: 03 jul. 2020.

NIAOUNAKIS, M. **Definitions of Terms and Types of Biopolymers**. [s.l: s.n.].

NOVAMONT S.P.A. **Matter-Bi**, c2015. Disponível em:<<http://materbi.com/>>. Acesso em: 03 jul. 2020.

PANTANI, R.; TURNG, L. S. Manufacturing of advanced biodegradable polymeric components. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 48, 2015.

PEELMAN, N. et al. Application of bioplastics for food packaging. **Trends in Food Science and Technology**, v. 32, n. 2, p. 128–141, 2013.

PÉREZ-RIVERO, C.; LÓPEZ-GÓMEZ, J. P.; ROY, I. A sustainable approach for the downstream processing of bacterial polyhydroxyalkanoates: State-of-the-art and latest developments. **Biochemical Engineering Journal**, v. 150, n. June, p. 107283, 2019.

PLATT, D. **Biodegradable polymers: market report.** [s.l: s.n.].

RAMESHKUMAR, S. et al. Bio-based and biodegradable polymers - State-of-the-art, challenges and emerging trends. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 21, p. 75–81, 2020.

RAZA, Z. A.; ABID, S.; BANAT, I. M. Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, production, recent developments and applications. **International Biodegradation and Biodegradation**, v. 126, n. September 2017, p. 45–56, 2018.

RUDNIK, E. **Compostable Polymer Materials (Google eBook).** [s.l: s.n.].

SABAPATHY, P. C. et al. Recent developments in Polyhydroxyalkanoates (PHAs) production – A review. **Bioresource Technology**, v. 306, n. March, p. 123132, 2020.

SAIAH, R.; GATTIN, R.; SREEKUMAR, P. A. Properties and Biodegradation Nature of Thermoplastic Starch. **Thermoplastic Elastomers**, n. June, 2012.

SATTI, S. M.; SHAH, A. A. Polyester-based biodegradable plastics: an approach towards sustainable development. **Letters in Applied Microbiology**, v. 70, n. 6, p. 413–430, 2020.

SHANKS, R.; KONG, I. Thermoplastic Starch. In: **Thermoplastic Elastomers**. [s.l.] InTech, 2012. p. 177–189.

SHOGREN, R. et al. Plant-based materials and transitioning to a circular economy. **Sustainable Production and Consumption**, v. 19, p. 194–215, 2019.

SUDESH, K.; ABE, H.; DOI, Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: Biological polyesters. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 25, n. 10, p. 1503–1555, 2000.

SURENDRAN, A. et al. Can Polyhydroxyalkanoates Be Produced Efficiently From Waste Plant and Animal Oils? **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, n. March, p. 1–15, 2020.

THAKUR, S. et al. Sustainability of bioplastics: Opportunities and challenges. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 13, p. 68–75, 2018.

TEPHA INC. **Tepha Medical Devices**, c2018. Disponível em:<<https://www.tepha.com/>>. Acesso em: 05 jul. 2020.

TOTAL CORBION PLA. **PLA bioplastics for a brighter future.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.total-corbion.com/downloads/>>.

- VERLINDEN, R. A. J. et al. Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates. **Journal of Applied Microbiology**, v. 102, n. 6, p. 1437–1449, 2007.
- VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable polymers. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 307–344, 2009.
- XIE, F. et al. Thermoplastic starch: Current development and future trends. **Journal of Renewable Materials**, v. 2, n. 2, p. 95–106, 2014.
- YANG, Y. et al. Renewable sourced biodegradable mulches and their environment impact. **Scientia Horticulturae**, v. 268, n. March, p. 109375, 2020.
- YIN, G. Z.; YANG, X. M. Biodegradable polymers: a cure for the planet, but a long way to go. **Journal of Polymer Research**, v. 27, n. 2, p. 1–14, 2020.
- YU, L. et al. Effect of additives on gelatinization, rheological properties and biodegradability of thermoplastic starch. **Macromolecular Symposia**, v. 144, p. 371–374, 1999.
- ZHAO, R.; TORLEY, P.; HALLEY, P. J. Emerging biodegradable materials: Starch- and protein-based bio-nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 9, p. 3058–3071, 2008.